

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
- PHYSIQUE -

Première Thèse

**ACTION DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM
SUR LES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE
AVEC LES METAUX ALCALINS LOURDS**

Deuxième Thèse

Séparation des isotopes par procédés chimiques

présentées

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel COLIN

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche C. N. R. S.

Soutenues le 30 Juin 1970, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. X. DUVAL

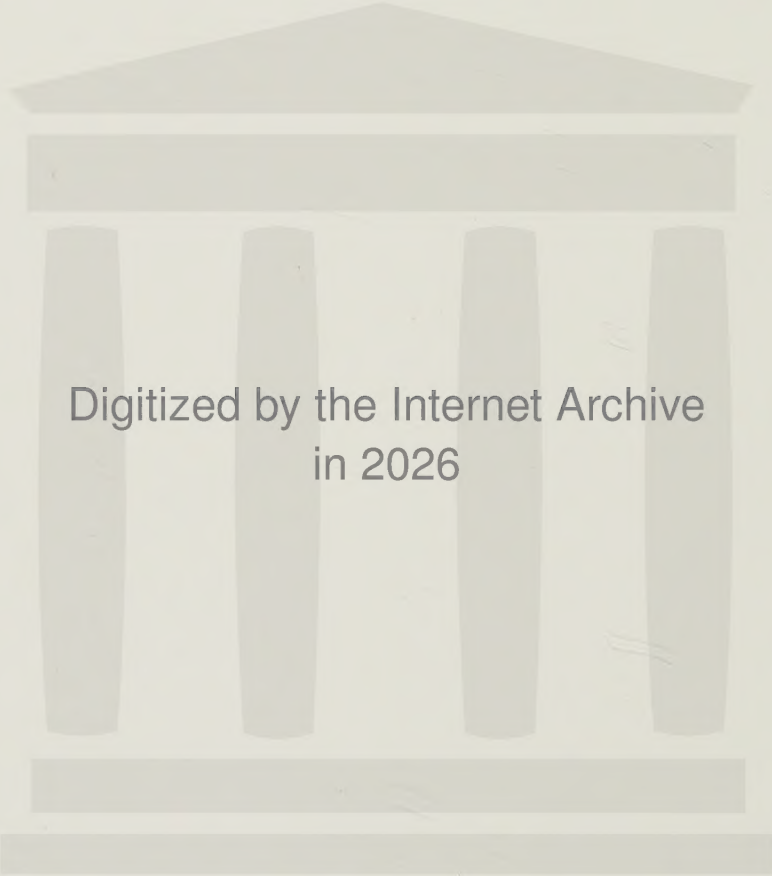
A. HÉROLD

Invité : M. R. ROHMER

1970

UDART & CLÉMENT

11, Rue Sainte-Anne, 11



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0016

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
- PHYSIQUE -

Première Thèse

**ACTION DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM
SUR LES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE
AVEC LES METAUX ALCALINS LOURDS**

Deuxième Thèse

Séparation des isotopes par procédés chimiques

présentées

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel COLIN

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche C. N. R. S.

Soutenues le 30 Juin 1970, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président : **M. J. AUBRY**

Examineurs : **MM. X. DUVAL
A. HÉROLD**

Invité : **M. R. ROHMER**

1970

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
- PHYSIQUE -

Première Thèse

ACTION DE L'HYDROGÈNE ET DU DEUTERIUM
SUR LES COMPOSÉS D'INSERTION DU GRAPHITE
AVEC LES MÉTAUX ALCALINS LÉGERES

Deuxième Thèse

Séparation des isotopes par procédés chimiques

présentées

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MICHEL COLIN

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche C.N.R.S.

Soutenue le 30 juin 1970 devant la Commission d'Examen



Jury :

Président : M. J. AUBRY
Examinateurs : MM. X. DUVAL
A. HÉROLD
Invité : M. R. ROHMER

1970

ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	*BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	*CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	*GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	*CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	*WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SUHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	*GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	*ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
* MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
N *Mécanique Appliquée*
N *Analyse Supérieure*
N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
N *Mécanique Rationnelle*

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>	BALESDENT	<i>Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)</i>
MM. CUDEFIN	<i>Physique</i>	BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée (ENSG)</i>
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>	JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>	CACHAN	<i>Entomologie Appliquée (ENSA)</i>
MARI	<i>Chimie (ISIN)</i>	JACQUIN	<i>Pédologie et Chimie agricoles</i>
AUROUZE	<i>Géologie</i>	MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
DEVIOT	<i>Physique du Solide</i>	MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>	PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
Mle HUET	<i>Mathématiques C.B.G</i>	PROTAS	<i>Minéralogie</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>		
JURAIN	<i>Géologie C.B.G</i>		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	<i>Physico-Chimie</i>	ROQUES	<i>Chimie Minérale</i>
RIVAIL	<i>Chimie Appliquée (U CES)</i>	FERRIER	<i>Mathématiques</i>
VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>	GILORMINI	<i>Mécanique (ISIN)</i>
METCHE	<i>Biochimie appl. (Brasserie)</i>	DEXHEIMER	<i>Botanique</i>
PAIR	<i>Mathématiques Appliquées</i>	CASTRO	<i>Chimie Organique</i>
BAUMANN	<i>Physique 1er Cycle</i>	N.	<i>Mécanique des fluides (ISIN)</i>
DURAND	<i>Physique</i>	N.	<i>Mathématiques</i>
GRANGE	<i>Physique (ISIN)</i>	N.	<i>Mathématiques P.C.</i>
DEPAIX	<i>Probabilités et statist.</i>	N.	<i>Mathématiques C.B.G.</i>
BAVEREZ	<i>Chimie (ENSIC)</i>	N.	<i>Physiologie Animale</i>
CHAMBON	<i>Exploit. Minière (Mines)</i>	N.	<i>Mathématiques M.P.</i>
HUSSON	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Chimie Organique</i>
WEISSLINGER	<i>Physique</i>	N.	<i>Chimie (ENSIC)</i>
GERL	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Mathématiques</i>

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A MON MAITRE, MONSIEUR LE PROFESSEUR A. HEROLD

Témoignage de profonde gratitude.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A PHILIPPE et MARIE-CHRISTINE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Témoignage de profonde affection.

AVANT - PROPOS

Cette étude a été effectuée sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy.

Que mon Maître trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de mes recherches.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy qui, malgré ses lourdes charges, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur X. DUVAL d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à mon Jury.

Je remercie également Monsieur ROHMER, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg d'avoir bien voulu me parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique sans l'aide financière et matérielle de qui ce travail eut été impossible.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire : l'esprit d'entr'aide qui a toujours régné entre nous a grandement facilité mes débuts.

Enfin, je remercie le personnel des Ateliers de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et le secrétariat du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique à l'E.N.S.M.I.M. qui a participé à l'impression de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>		1
<u>CHAPITRE I - DETERMINATIONS STOECHIMETRIQUES</u>		3
A - <u>Réactifs utilisés</u>		3
1 - Alcalins		3
2 - Graphite		3
3 - Hydrogène		4
4 - Deutérium		4
B - <u>Produits de départ</u>		5
1 - Préparation		5
2 - Analyses		5
3 - Transferts		5
C - <u>Appareillage et modes opératoires</u>		7
1 - Pressions inférieures à l'atmosphère		7
a) Appareillage		7
b) Modes opératoires		8
2 - Pressions supérieures à l'atmosphère		10
a) Appareillage		10
b) Modes opératoires		10
D - <u>Résultats</u>		12
1 - KC_8		12
2 - KC_{24}		15
3 - RbC_8		18

<u>CHAPITRE II</u>	-	<u>PRESSIONS D'EQUILIBRE - DONNEES THERMODYNAMIQUES</u>	21
A	-	<u>Généralités</u>	21
B	-	<u>Principe des mesures</u>	22
C	-	<u>Appareillage</u>	23
D	-	<u>Résultats des mesures</u>	24
E	-	<u>Commentaires</u>	33
<u>CHAPITRE III</u>	-	<u>ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE</u>	39
A	-	<u>Structure des composés</u> MC_8 et MC_{24}	39
	1 -	Composés MC_8	39
	2 -	Composés MC_{24}	41
B	-	<u>Structure des produits hydrogénés</u>	43
	1 -	KH_XC_8	43
	a)	Données expérimentales	43
	b)	Structure de $KH_{2/3}C_8$	46
	c)	Vérifications pycnométriques	51
	2 -	KH_YC_{24}	52
	a)	Données expérimentales	52
	b)	Nouveaux essais	55
	c)	Interprétations	56
<u>CONCLUSIONS</u>			65
<u>ANNEXES</u>			
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>			

INTRODUCTION

La structure lamellaire et l'aptitude du graphite à accepter ou à céder des électrons lui permettent de former des combinaisons d'insertion avec de nombreuses substances électropositives tels les métaux alcalins, ou électro-négatives comme les halogènes, les halogénures ou les anhydrides d'acides.

De ces différentes combinaisons, les mieux définies sont celles du graphite avec les métaux alcalins lourds, découvertes en 1926 par Frédenhagen et Cadenbach (1) et dont la composition et la structure ont fait l'objet des travaux de Schleede et Wellmann (2) puis de Hérold (3) et Rüdorff et Schulze (4) (5).

Ces auteurs ont donné aux diverses phases obtenues les formules :

MC_8 , MC_{24} , MC_{36} , MC_{48} etc avec $M = K, Rb$ et Cs .

Plus récemment, Aronson et Salzano (6) ont mis en évidence une phase nouvelle, MC_{10} , qui, d'après Carton et Hérold (7) n'est pas stoechiométrique dans le cas du potassium.

Enfin, Wolten (8) puis Nixon et Parry (9) (10) ont complété les données concernant la structure de ces composés.

La dispersion du métal alcalin entre les feuillets du graphite laissait entrevoir une réactivité différente de celle du métal massif. Frédenhagen et Cadenbach (1), les premiers, se sont intéressés aux propriétés chimiques des composés d'insertion et ont montré que si le mercure dissout le métal alcalin et régénère le graphite, par contre l'action de l'eau donne lieu à une réaction plus complexe.

Puis Schulze et Rüdorff (11) ont préparé les premiers composés ternaires graphite-métal alcalin-ammoniac.

Notre travail se situe dans le cadre d'une étude effectuée au Laboratoire sur l'ensemble des propriétés chimiques des composés d'insertion et plus particulièrement de leurs réactions avec les gaz. A ce sujet, mentionnons les recherches de Diebold (12) sur l'action des halogènes et celles de N. Daumas (13) concernant les réactions avec l'oxygène qui, dans les deux cas, conduisent à des systèmes biphasés.

Héroid et Saeher (14) (15) ont montré que sous une pression voisine de l'atmosphère, l'hydrogène réagit avec les composés KC_8 et KC_{24} .

Nous nous sommes proposé d'approfondir cette étude du point de vue stoechiométrique, thermodynamique et structural. En outre, nous avons comparé l'action de l'hydrogène à celle du deutérium.

CHAPITRE I

DETERMINATIONS STOECHIMETRIQUES

Nous avons étudié la composition globale des produits obtenus en faisant réagir le deutérium et l'hydrogène sous différentes pressions sur les phases MC_8 et MC_{24} (avec $M = K, Rb$ et Cs).

Pour des pressions inférieures ou égales à une atmosphère, nous avons employé des appareils en verre. Pour les pressions supérieures, on a fait appel à des appareils métalliques.

Avant de donner les résultats obtenus avec ces deux types d'appareils et les techniques utilisées, examinons les produits de départ et leur analyse.

A - REACTIFS UTILISES

1 - Alcalins

Les alcalins sont préparés par la méthode Hckspill qui consiste à les déplacer de leurs chlorures par le calcium vers $800^{\circ}C$ sous vide (16). Une distillation avant réaction permet de les purifier.

2 - Graphite

Deux graphites naturels de Ceylan ont été employés : le premier d'aspect très brillant, déjà utilisé par D. Saehr contient 1,3 % de cendres. Le

second, plus terne, traité au chlore à 3000°C et refroidi sous argon ne contient que quelques parties par million de cendres *.

Nous avons également effectué quelques essais en partant d'un échantillon de graphite artificiel Acheson de pureté nucléaire.

3 - Hydrogène

Une partie des expériences a été effectuée avec de l'hydrogène provenant de l'attaque de zinc R.P. par une solution chlorhydrique. Le gaz est purifié par passage dans une colonne à potasse qui retient l'acide entraîné et une grande partie de l'humidité. Puis il traverse un four rempli de toile de cuivre chauffé au voisinage de 500°C qui élimine l'oxygène. Enfin, un tube contenant du sodium distillé sur des copeaux de magnésium (17) achève de le dessécher.

Aux pressions supérieures à une atmosphère, on a employé l'hydrogène "U" en bouteilles de la Société Air Liquide.

4 - Deutérium

Le deutérium quant à lui est obtenu par réaction d'eau lourde à 99,75 % sur du magnésium chauffé à 500°C (18). Deux fours en série donnent un meilleur rendement en permettant un recyclage de l'eau non décomposée.

Deux pièges à air liquide assurent une dessiccation complète.

L'hydrogène et le deutérium ainsi préparés sont conservés dans des réservoirs étalonnés munis de manomètres à mercure permettant de connaître les volumes de gaz introduits dans chaque enceinte réactionnelle.

* Ces échantillons ont été fournis gracieusement par la Société "Le Carbone Lorraine."

B - PRODUITS DE DEPART

1 - Préparation

Nos recherches portent sur les phases bien connues MC_8 et MC_{24} dont le large domaine de stabilité facilite la préparation et la manipulation.

Ces composés sont obtenus par action directe du métal sur le graphite, selon la technique dite du "tube à deux boules" (3) qui consiste à maintenir une différence de température constante entre les deux extrémités d'un même tube scellé sous vide. L'une des boules contient le mélange graphite alcalin porté à la température T_G . L'excès de métal distille dans la seconde boule dont la température T_M est inférieure à T_G . Suivant la différence $T_G - T_M$ et ce pour une valeur précise de T_M , on obtient les composés MC_8 , MC_{24} , etc (Courbe n° 1).

2 - Analyses

Nous avons analysé les composés de départ avant d'entreprendre leur hydrogénation. Pour cela, deux méthodes ont été utilisées :

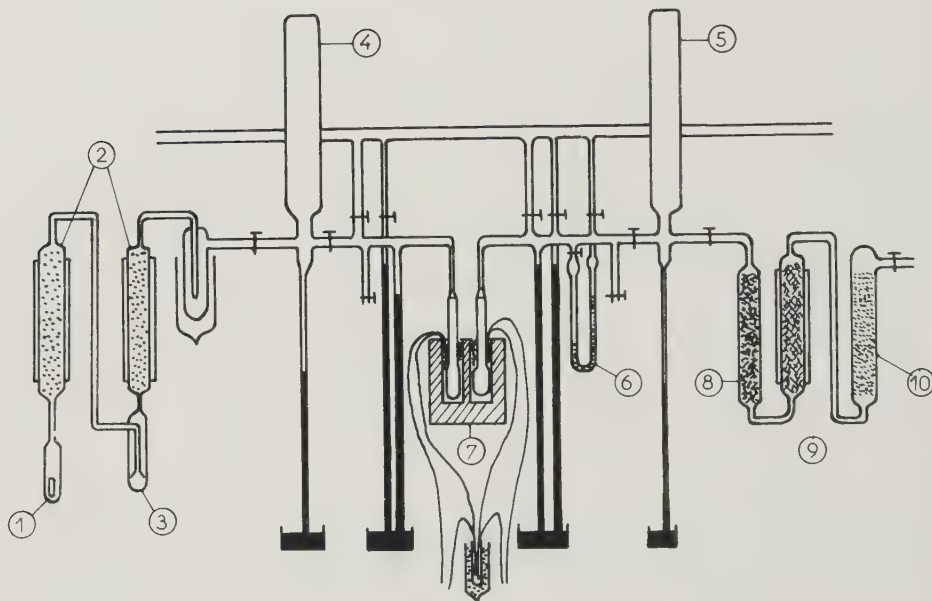
- la première consiste à déterminer par pesée la quantité de métal alcalin fixé par une masse connue de graphite : la différence de poids entre l'ampoule pleine et l'ampoule vide, corrigée de la poussée d'Archimède donne la composition de celui-ci.
- la seconde méthode consiste, après calcination du produit vers $700^\circ C$ à titrer par HCl N/10 le carbonate formé.

3 - Transferts

Par suite de l'état fortement pyrophorique des produits de départ, les ampoules qui les contiennent sont ouvertes sous atmosphère d'azote R puis fixées rapidement grâce à un rodage à l'appareil purgé par un balayage prolongé d'azote. On

SCHEMA 1

Appareil basses pressions



- 1 - Ampoule d'eau lourde
- 2 - Fours remplis de tournure de magnésium
- 3 - Piège permettant de recycler l'eau lourde non décomposée
- 4 - Réservoir à deutérium
- 5 - Réservoir à hydrogène
- 6 - Manomètre à phtalate de butyle
- 7 - Four double en graphite
- 8 - Desséchant (sodium déposé sur du magnésium)
- 9 - Four rempli de grillage de cuivre
- 10 - Colonne desséchante (potasse).

fait le vide immédiatement après la mise en place de l'ampoule.

Ultérieurement, et surtout pour les essais radiocristallographiques, on a préféré utiliser la technique de l'ampoule cassable permettant de travailler dans des conditions de pureté supérieures. Cette technique sera décrite en annexe.

TABLEAU 1

Composition des composés KC_8 et KC_{24}

Nature du graphite	C/K en atomes	Nature du graphite	C/K en atomes
Acheson artificiel (pureté nucléaire)	8,1 (pesée) 7,8 (acidimétrie)	Acheson artificiel	24 (pesée) 24 (acidimétrie)
Ceylan poudre (taux de cendres 1,3 %)	8,1 (pesée) 7,9 (acidimétrie)	Ceylan poudre	23 (pesée) 24 (acidimétrie)

C - APPAREILLAGE ET MODES OPERATOIRES

1 - Pressions inférieures à 1'atmosphère

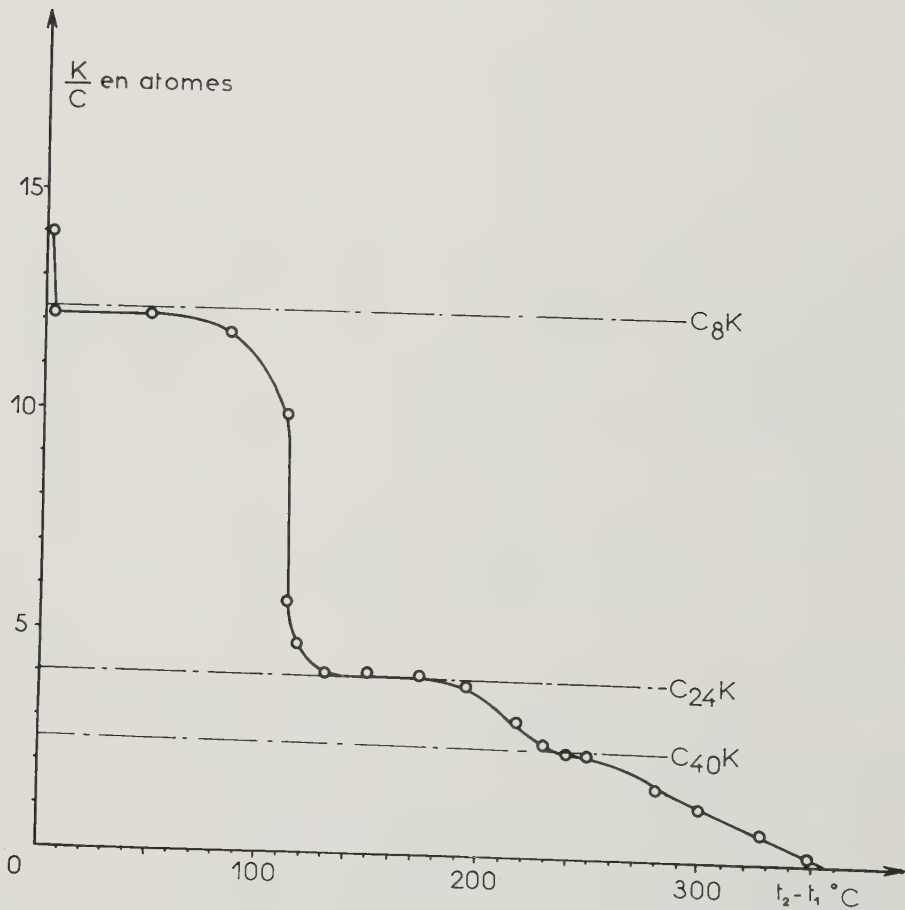
a) Appareillage

On a tout d'abord déterminé la stoechiométrie des composés MC_8 et MC_{24} hydrogénés et deutériés sous des pressions inférieures à une atmosphère.

L'appareil utilisé (*Schéma 1*), comprend successivement l'ensemble permettant la préparation de l'hydrogène (ou du deutérium), un réservoir étalon-
né muni d'un manomètre à mercure et le "volume laboratoire" lequel communique à un ensemble de pompage comprenant une pompe à palettes et une pompe à diffusion

COURBE I

Isobare du système graphite potassium ($t_1 = 250^\circ\text{C}$)



de mercure. En outre, cette enceinte est reliée à une trompe à chute de mercure permettant la récupération des gaz. Un manomètre différentiel permet de suivre la réaction.

La température du produit est maintenue constante pendant la durée de la réaction par un four électrique commandé par un régulateur de température Coréci type OIC.

Un couple thermo-électrique chromel-alumel placé à l'intérieur du four, au voisinage de l'ampoule, permet de repérer la température tout au long de l'expérience.

b) Modes opératoires

Pour déterminer les volumes d'hydrogène ou de deutérium sorbés, deux procédés sont utilisés :

- 1 - Le "volume laboratoire" auquel est fixée l'ampoule contenant une masse connue de composé est rempli d'azote. La récupération de ce gaz à la trompe à chute permet de connaître le volume mort de l'appareil. Puis on fait agir sur le composé un volume connu et suffisant d'hydrogène ou de deutérium. Les pressions initiales et finales permettent de calculer le volume de gaz fixé. On tient compte, dans les calculs, de la variation de volume du tube manométrique.
- 2 - La réaction terminée, le produit est plongé dans l'air liquide afin d'éviter une éventuelle décomposition. On récupère alors le gaz non sorbé. La différence entre les volumes introduits et non fixés donne une première valeur du taux d'hydrogénation. Puis on aspire le gaz sorbé en décomposant le produit par chauffage d'où une seconde valeur qui généralement recoupe la précédente.

Les volumes mesurés ou recueillis sont ramenés dans les conditions T.P.N. La précision qui dépend essentiellement des lectures des volumes et des pressions est de l'ordre de 1/100.

2 - Pressions supérieures à l'atmosphère

a) Appareillage (schéma 2)

On fait agir de l'hydrogène "U" sur les composés MC_8 et MC_{24} contenus dans deux réacteurs en acier inoxydable.

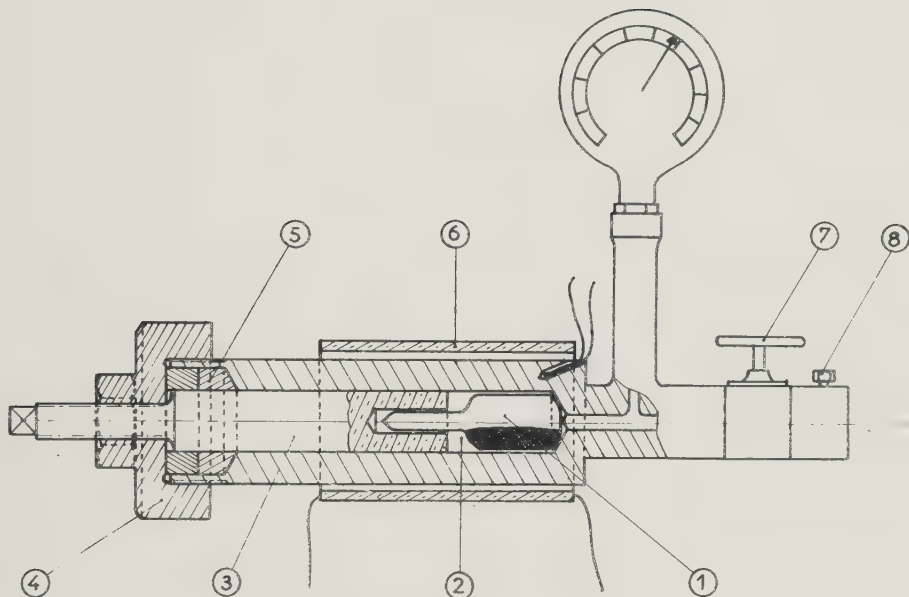
L'ampoule scellée (1) contenant le produit à hydrogéner est introduite dans la chambre à réaction (2) à l'intérieur de laquelle peut coulisser un piston (3) vissé à un écrou (4) d'un système presse-étoupe (5) assurant une parfaite étanchéité grâce à un joint en téflon. Ce piston permet de briser l'ampoule par contrainte mécanique.

L'appareil se termine par un robinet (7). A cette extrémité, il est possible, grâce à une pièce intermédiaire, de visser un raccord terminé par un rodage conique permettant d'adapter l'ensemble à une station de vide ou d'introduire de l'azote dans le réacteur.

b) Modes opératoires

Après introduction dans le réacteur de l'ampoule scellée contenant le produit, on serre le presse-étoupe. On fait le vide dans l'appareil puis on introduit dans celui-ci de l'azote R sous une pression supérieure à l'atmosphère. On brise l'ampoule. On procède alors à l'étalonnage du "volume-mort" par récupération à la trompe à chute de l'azote introduit. On améliore ensuite le vide puis on introduit l'hydrogène à l'aide de deux raccords en cuivre qui permettent de fixer l'appareil soit au manomètre détendeur de la bouteille d'hydrogène, soit directement à celle-ci (il est possible de chasser l'air se trouvant dans les raccords à l'aide d'une purge (8) prévue à cet effet).

SCHEMA 2



Réacteur hautes pressions

- 1 - Ampoule contenant le produit
- 2 - Enceinte réactionnelle
- 3 - Piston
- 4 - Ecrou - système presse-étoupe
- 5 - Joint en téflon
- 6 - Four
- 7 - Robinet.
- 8 - Purge

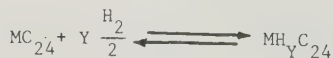
Un four (6) commandé par un régulateur entoure la partie du réacteur contenant le produit. Un couple thermo-électrique placé dans une cavité creusée à cet effet et aboutissant à proximité de l'ampoule permet un repérage correct de la température par comparaison avec celle donnée par un couple placé à l'intérieur du réacteur lors d'un étalonnage préliminaire.

L'un de ces deux appareils, est équipé d'un manomètre* gradué du vide à 16 atmosphères, étalonné à la balance manométrique. Il donne deux valeurs du volume d'hydrogène fixé par le produit : l'une est obtenue par décomposition du produit, à cause de l'incertitude sur la lecture des pressions.

Des "essais à blanc" pour des pressions voisines de 150 atmosphères ont permis de s'assurer qu'à 220°C, température de décomposition utilisée, aucune sorption notable d'hydrogène par l'appareil (environ 0,3 cm³) ne fausse les résultats.

D - RESULTATS

Les réactions de l'hydrogène (ou du deutérium) avec les phases MC₈ et MC₂₄ peuvent être formulées :



On appellera X et Y degré ou taux d'hydrogénation.

a) KC₈

Dès la température ambiante, l'hydrogène et le deutérium se fixent

* Manomètre du type Bourdon, permettant un éventuel contrôle de vide.

sur le composé KC_8 . Un chauffage initial au voisinage de $120^\circ C$ accélère la réaction. Puis celle-ci se ralentit à l'approche de la limite. Avec l'hydrogène, quinze jours sont nécessaires pour atteindre la composition limite. Avec le deutérium, un mois suffit à peine.

Pour des pressions voisines de 1 atmosphère, le composé mordoré KC_8 fixe environ 0,67 atome d'hydrogène ou de deutérium par atome de potassium en devenant bleu (Tableau 2).

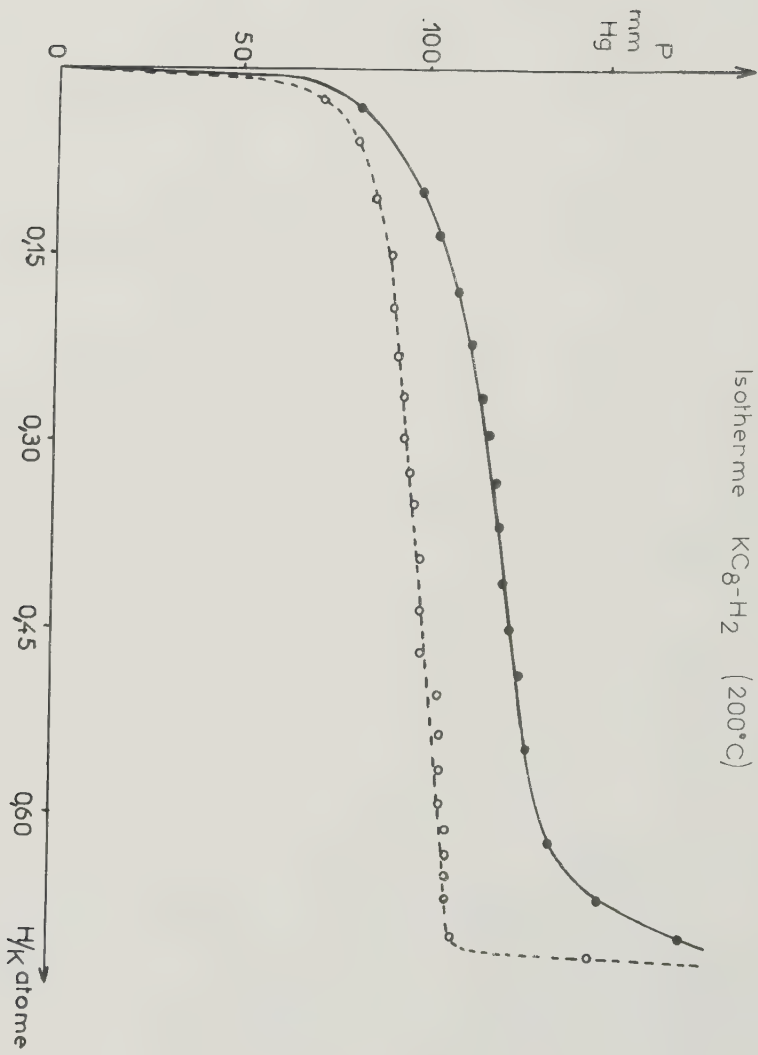
TABLEAU 2

Taux d'hydrogénation de KC_8 pour des pressions voisines de 1 atmosphère.

Nature du graphite		Valeurs de X déterminées par	
		Décomposition thermique	Loi des gaz parfaits
avec H_2	artificiel (pureté nucléaire)		0,68
			0,67
	Ceylan (taux de cendres 1,3 %)	0,67	0,67
		0,67	0,66
avec D_2	Ceylan	0,67	0,67
			0,68
			0,67

Les pressions très supérieures à 1 atmosphère mises en jeu dans les appareils métalliques permettent d'atteindre la composition limite en deux jours environ, mais non de dépasser le taux de 0,67 (tableau 3). Ces résultats sont en accord avec l'allure de l'isotherme tracée par D. Saehr (15) (courbe II)

COURBE II



qui indique une croissance rapide de la pression au-dessus de la valeur $X = 0,6$.

Toutefois, nous sommes amené à corriger la valeur initialement proposée par cet auteur ($0,72 \sim 3/4$) et à formuler le produit limite $\text{KH}_{0,67}\text{C}_8$ soit sensiblement $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$.

TABLEAU 3

Valeurs de X en fonction de la pression

Pressions (atmosphériques)	4,7	11	12	13	16	25	60
Valeurs de X	0,67	0,67	0,66	0,67	0,67	0,67	0,66

b) KC_{24}

Tout comme KC_8 , KC_{24} fixe l'hydrogène et le deutérium dès la température ambiante. Mais ici les réactions sont encore plus lentes que précédemment et malgré un chauffage initial vers 60°C , la sorption d'hydrogène dure environ quatre semaines tandis que celle du deutérium ne semble achevée qu'après deux mois d'attente.

Contrairement à ce qui se passe avec KC_8 , le taux d'hydrogénation Y dépend de la pression.

Comme le montrent le tableau 4 et la courbe III, le degré d'hydrogénation Y croît d'abord rapidement avec la pression, puis tend vers une limite voisine de $1/2$, mais moins nettement définie que pour $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$.

La sorption de l'hydrogène s'accompagne d'un changement de teinte : KC_{24} de couleur bleue vire progressivement au noir. Chose remarquable, l'oxydabilité

COURBE III

Courbe $P = f(Y)$ ~ produit KH_YC_{24}



diminue avec le taux d'hydrogène ; ainsi $\text{KH}_{0,36}\text{C}_{24}$ brûle spontanément au contact de l'air alors que le produit limite se consume lentement.

Le deutérium se fixe plus difficilement que l'hydrogène. Sous une pression de une atmosphère la valeur de Y soit 0,30 est un peu plus faible que celle relative à l'hydrogène léger (0,36)., peut-être parce qu'au bout de deux mois la réaction n'est pas entièrement achevée.

TABLEAU 4

Variation du taux d'hydrogénation de KC_{24} avec la pression

Pressions	Valeurs de Y déterminées par	
	Décomposition thermique	Loi des gaz parfaits
5 cm Hg	0,25	
10 -	0,26	
17,5 -	0,28	
40 -	0,36	0,36
4 atm.	0,40	0,39
6,9 -	0,43	0,42
16,5 -	0,50	0,49
25 -	0,53	
130 -	0,54	

Pour des pressions voisines de une atmosphère, le taux d'hydrogénation mesuré par Saehr est de 0,25 (19). Ses produits de départ étaient sans doute plus pauvres en alcalin que le composé KC_{24} .

c) RbC_8

D'après Saehr, RbC_8 fixe, sous une atmosphère, 0,05 atomes d'hydrogène par atome de métal alcalin. L'emploi de pressions élevées nous a permis d'obtenir une sorption massive de gaz (tableau 5, *courbe IV*)* et de préparer sous 140 atmosphères le composé bleu $\text{RbH}_{2/3}\text{C}_8$, homologue de $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$.

Par contre, même sous une pression de 200 atmosphères, nous n'avons pas observé de sorption appréciable d'hydrogène sur les composés RbC_{24} , CsC_8 et CsC_{24} .

Comme le montre l'étude des équilibres (chapitre II), la pression de dissociation des composés ternaires graphite-métal alcalin-hydrogène croît avec la force de la liaison métal-carbone, de sorte que des pressions très élevées seraient sans doute nécessaires pour hydrogéner RbC_{24} et surtout les composés du césium.

TABEAU 5

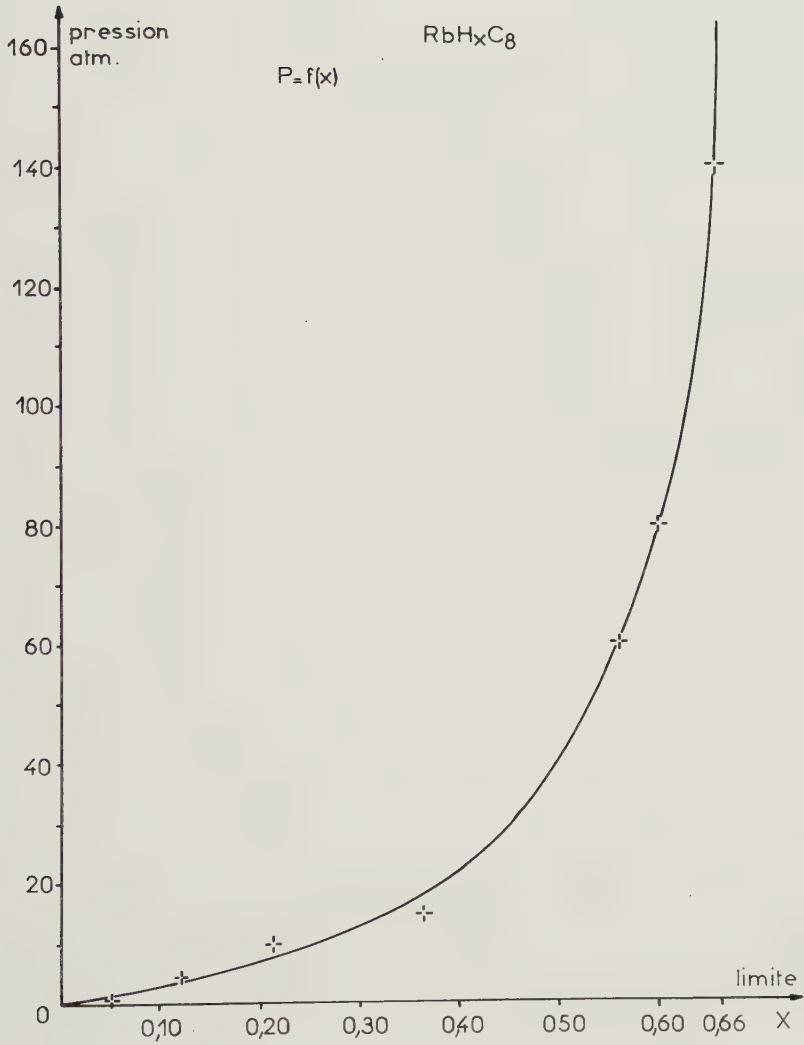
Variation du taux d'hydrogénation de RbC_8 avec la pression.

Pressions (en atmosphères)	Valeurs de X déterminées par	
	Décomposition thermique	Loi des gaz parfaits
1	0,05	
4,5	0,11	0,16
10	0,21	0,26
15,5	0,37	0,38
60	0,56	
80	0,60	
140	0,67	
170	0,67	

* Les courbes $p = f(X)$ (*n° III et IV*) ne sont pas des courbes d'équilibre d'où leur allure différente de l'isotherme tracée par Saehr pour $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$.

COURBE IV

Courbe $P = f(X)$ - produit RbH_xC_8



CHAPITRE II

PRESSIONS D'EQUILIBRE - DONNEES THERMODYNAMIQUES

A - GENERALITES

Comme l'a montré D. Saehr (15), la sorption de l'hydrogène par KC_8 est réversible avec une hystérèse relativement faible qui dépend du degré de perfection cristalline du graphite et de la pureté des réactifs. La sorption de l'hydrogène sur le composé KC_{24} est également réversible, aux pressions inférieures à 1'atmosphère.

Par contre, les produits limites $KH_{1/2}C_{24}$ et $RbH_{2/3}C_8$ préparés sous pression élevée peuvent être placés dans le vide sans décomposition notable durant plusieurs heures, ce qui a rendu possible les déterminations stoechiométriques. Ainsi, le produit $KH_{1/2}C_{24}$ se dégrade très lentement. Sa pression d'équilibre atteint 4 cm de Hg à 25°C au bout de quatre jours. $RbH_{2/3}C_8$ quant à lui ne se dissocie pas à la température ambiante, mais il se dégrade rapidement vers 50°C. Les raisons de cette irréversibilité liées à l'emploi de pressions élevées ne sont pas connues.

Le présent chapitre décrit un ensemble de mesures donnant les pressions de dissociation des ternaires KH_XC_8 , KD_XC_8 d'une part et KH_YC_{24} , KD_YC_{24} d'autre part obtenus sous des pressions inférieures à une atmosphère.

Une étude complète suppose le tracé d'un réseau de courbes : isothermes $p = f(X)$ ou $f(Y)$ à température constante, ou isostères $p = f(T)$ à composition constante. Nous avons opté pour la deuxième solution, plus commode, plus rapide et plus précise. En effet, la détermination d'une courbe isotherme, compte tenu

de la lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres, exige plusieurs semaines. D'autre part, les additions ou retraits massifs d'hydrogène rendent la méthode moins précise.

B - PRINCIPE DES MESURES

Le principe consiste à mesurer pour des températures t_1 , t_2 croissantes, la pression d'hydrogène ou de deutérium relative à la dissociation du produit, puis pour des températures décroissantes la pression correspondant au processus inverse.

Afin de maintenir constante la composition du produit au cours des mesures, deux méthodes sont employées.

- La première consiste, après une mesure effectuée à la température t_1 à ramener le système à l'ambiante et à introduire un volume de gaz légèrement inférieur à celui que devrait libérer le produit pour atteindre l'équilibre relatif à la température t_2 . Ce volume est évalué par extrapolation du début de la courbe. Les pressions initiales étant faibles, la décomposition est négligeable. Pour la courbe retour, on procède de façon inverse en aspirant à la trompe à chute un volume de gaz déterminé comme pour la désorption.

- La seconde solution consiste à réduire au minimum le "volume mort" de l'appareil et à prendre une masse importante de produit.

Cette seconde méthode convient aux composés KH_XC_8 et KD_XC_8 du moins quand X est important. En effet, ces produits fixent suffisamment de gaz ($58,33 \text{ cm}^3$ par gramme de graphite pour $X = 0,50$) pour que l'on puisse considérer comme négligeable la variation du degré d'hydrogénation au cours des manipulations. Dans le cas le plus défavorable, la variation de X est de l'ordre de $1/100$.

Pour les produits en C_{24} plus pauvres en hydrogène et en deutérium ($11,66 \text{ cm}^3$ fixés par gramme de graphite pour $Y = 0,30$) seule la première méthode est utilisable.

L'appareil est semblable à celui utilisé pour déterminer la quantité d'hydrogène fixé par les composés d'insertion. Un réservoir étalonné muni d'un manomètre communique par l'intermédiaire d'un robinet à un volume laboratoire. Celui-ci se termine par un rodage permettant d'adapter l'ampoule contenant le produit sous atmosphère inerte.

Les gaz contenus dans le tube laboratoire peuvent être recueillis sur la cuve à mercure à l'aide de la trompe à chute. Ceci permet de fixer X ou Y aux valeurs désirées.

Les produits en C_8 hydrogénés et deutériés de même composition sont chauffés simultanément par un four à noyau de graphite commandé par un régulateur "Coréci" type 06 B dont l'élément sensible est une résistance de platine. Deux couples différentiels identiques chromel-alumel permettent de repérer les températures. Celles-ci sont enregistrées tout au long de l'expérience afin de vérifier le bon fonctionnement de la régulation.

Les composés hydrogénés ont des pressions de dissociation moins élevées que celles des composés deutériés correspondants. Afin de lire ces faibles pressions, un manomètre à phtalate de butyle équipe l'appareil à hydrogène (schéma n° 1).

La stabilité thermique des produits en C_{24} étant faible, un thermostat à circulation d'eau suffit pour le chauffage simultané de ceux-ci. Un thermomètre à contact de mercure assure une régulation à 1/10 de degré près.

Les masses de produits, préparés à partir de paillettes de graphite de Ceylan purifié au chlore à 3000°C et refroidi sous atmosphère d'argon sont voisines de trois grammes. Les "volumes morts" des enceintes réactionnelles sont compris entre 15 et 20 cm³.

Toutes les déterminations ont été effectuées sur des produits obtenus par dissociation partielle des produits limites $KH_{2/3}C_8$, $KD_{2/3}C_8$, $KH_{0,36}C_{24}$ et $KD_{0,30}C_{24}$. Ceux-ci sont en effet plus homogènes que ceux qui résultent de la sorption du gaz sur un composé KC_8 ou KC_{24} vierge.

D - RESULTATS

Ils figurent dans les tableaux (6, 7, 8 et 9). Dans ceux-ci, chaque colonne comporte une suite de températures croissantes, avec en regard les pressions mesurées au cours de la dissociation du produit, puis des températures décroissantes avec les pressions mesurées au cours de la recombinaison du gaz.

Ces valeurs permettent le tracé de courbes de pressions de dissociation dans le diagramme $1/T, \log_{10} P$. Les points expérimentaux se placent, sauf aux faibles pressions, sur des droites d'équation $\log_{10} p = \frac{A}{T} + B$ (courbes V et VI).

Ainsi, les enthalpies de sorption-désorption sont constantes dans l'intervalle des mesures et proportionnelles aux pentes A de ces droites. Ce qui donne $\Delta H = -4,57 A$.

De même, l'entropie de réaction ΔS , également indépendante de la température est égale à l'ordonnée à l'origine soit :

$$\Delta S = -4,57 B$$

Enfin, l'enthalpie libre est liée à l'entropie et à l'enthalpie par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Les valeurs de A, B, ΔH , ΔS et ΔG rapportées à un atome gramme d'hydrogène figurent dans les tableaux 10 et 10 bis pour les produits en C_8 , et 11 et 11 bis pour ceux en C_{24} .

Ces calculs sont obtenus à partir des courbes de désorption.

Dans ces tableaux figure la température pour laquelle la pression de dissociation vaut une atmosphère. A titre indicatif, nous y avons joint les données relatives à l'hydrure pur (16).

TABLEAU 6

Influence de la température sur la sorption et la
 désorption de l'hydrogène et du deutérium sur les
 produits $\text{KH}_{\text{X}}\text{C}_8$ - $\text{KD}_{\text{X}}\text{C}_8$

	$\text{KH}_{0,14}\text{C}_8$		$\text{KD}_{0,14}\text{C}_8$		$\text{KH}_{0,25}\text{C}_8$		$\text{KD}_{0,25}\text{C}_8$	
	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
Dissociation	74	0,27	60	0,4	65	0,13	55	0,2
	90	0,45	74	0,7	79	0,3	65	0,3
	104	1	93,5	2,1	94	0,7	79	0,7
	120	2,13	103	3,4	110	1,5	94	1,8
	135	4,8	114	5,6	125	3,1	110	4,5
	150	9,6	119	7,5	139	6	125	9,8
	154,5	11,7	134	15,5	154	11	139	20
	169,5	23	143	25	169	23	154	37,5
	190	49,5	158	45	184	41	169	69
	210	100	169	71	198	92	184	122
Recombinaison			184	122			198	203
	184	40,5	158	48	178	33	178	105
	164	19	139	20,8	158	14,6	158	50
	146	10	119	8,7	139	6,25	139	19,5
	126	3,5	99	3,6	119	2,6	119	8
	110	1,9	79	2	99	1,2	89	3
	94,5	1,3	60	1,5	80	0,6	80	1,6
	84	0,55			59	0,4	59	1

Tableau 7

Influence de la température sur la sorption et la désorption de l'hydrogène et du deutérium sur les produits $KH_xC_8 - KD_xC_8$

$KH_{0,38}C_8$			$KD_{0,38}C_8$			$KH_{0,49}C_8$			$KD_{0,49}C_8$			$KH_{0,60}C_8$			$KD_{0,60}C_8$		
t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
62,5	0,1																
82	0,25			82	1,3	60	0,1	45,5	1,4			44,5	1,2				
101,5	0,7			101,5	3,5	74,5	0,2	60	2,8	64	0,2	64	1,8				
114	1,35			114	5,5	90	0,4	74,5	3,9	74	0,45	74	2,4				
135	4,2			135	15,0	105	1	90	7,2	101	1,5	101	7,7				
155	8,2			155	35,0	119,5	2	105	10,7	142,5	7,3	142,5	42,5				
175	17,7			175	72,5	134	4,7	119,5	18,3	167,5	18,5	167,5	95				
199	48,2			199	159,5	150	8,7	134	29,5	192	41,5	192	139,5				
						158	12	150	58								
						178	23,4	158	82								
						200	54,4	178	132								
								200	164								
179	22,4	179	101	178	30,2	178	178	142	167,5	25,5	167,5	111					
160	12,1	160	48	140	7,1	140		52	149	12,2	149	69,5					
140	4,5	140	20,5	114	2,8	114		22,5	129	5,2	129	32,5					
118	1,8	118	8	99	1,2	99		13,5	109	2,7	109	14					
99	0,7	99	3,5	84,5	0,6	84,5		8,5	90	1,5	90	6,2					
		79	1,5	70,5	0,34	70,5		5,5	70	0,8	70	2,6					
		67,5	1	57,5	0,27	57,5		2,5	50	0,5	50	1,3					
		48	1									35	0,8				
Dissociation																	
Recombinaison																	

TABLEAU 8

Influence de la température sur la sorption et la désorption
de l'hydrogène et du deutérium sur les produits KH_YC_{24} - KD_YC_{24} .

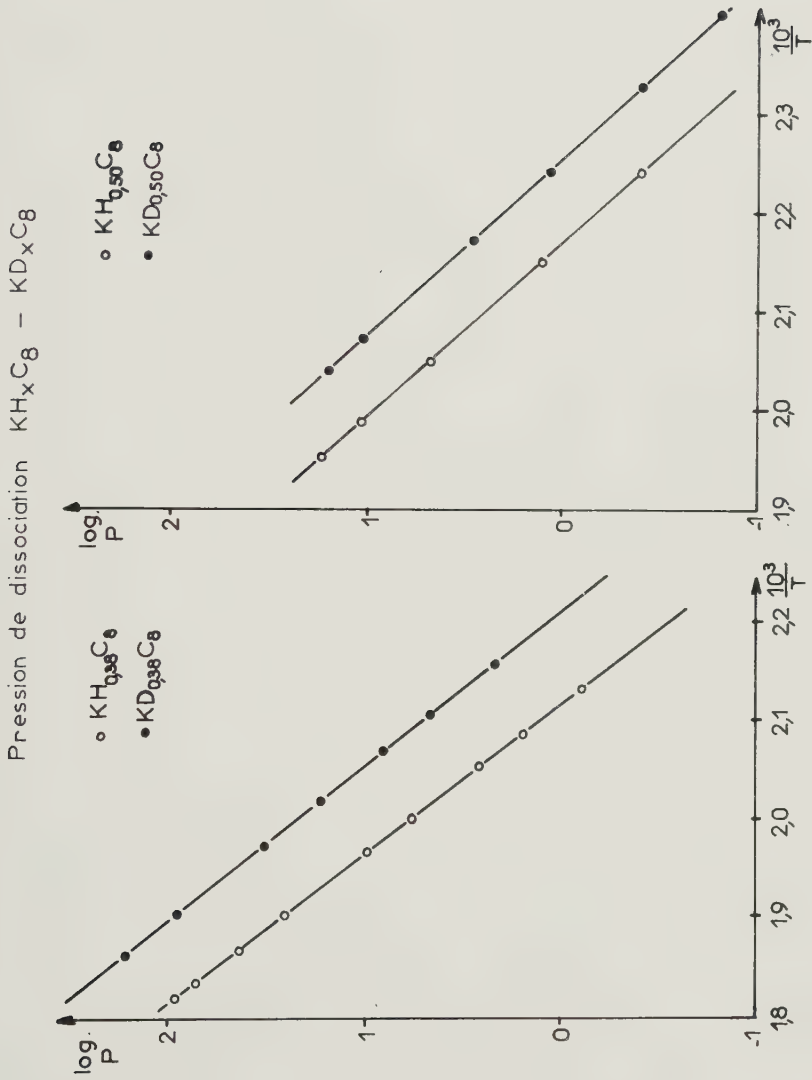
	$\text{KH}_{0,08}\text{C}_{24}$		$\text{KD}_{0,08}\text{C}_{24}$		$\text{KH}_{0,15}\text{C}_{24}$		$\text{KD}_{0,15}\text{C}_{24}$	
	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg
Dissociation	9,5	0,3	10	0,8	0	0,6	0	1,1
	20	0,8	20,5	1,3	16,1	2,2	16,5	4,5
	30,5	1,6	30,5	3,5	20,5	2,9	20,5	7,3
	40,5	4	40,5	8	30	6,3	30,5	14,5
	50,5	8	50,5	15	40	11,3	40,5	26,5
	55,5	9,2	55,5	22	50	26,2	50,5	53,5
	65	17,8	65,5	41,5	60	49	61	108
	75	36	76,5	91	70	88,5	71	193
	90	82	91,5	188	80	158		
Recombinaison	74,5	27,5	76	84,5	65	74,5	66	131
	65	22	66	48	60	66,5	61	123
	50	9,5	50,5	20,5	56	54,5	45	41
	40	3,5	40,5	5,5	45	20	35,5	22,5
	30	1,9	30,5	3,7	35,5	11,2	23,5	14
			21,5	1,7	23	7	15	9,3

— TABLEAU 9

Influence de la température sur la sorption et la
désorption de l'hydrogène et du deutérium sur les
produits $\text{KH}_{0,23}\text{C}_{24}$ - $\text{KD}_{0,23}\text{C}_{24}$

	$\text{KH}_{0,23}\text{C}_{24}$		$\text{KD}_{0,23}\text{C}_{24}$		$\text{KH}_{0,30}\text{C}_{24}$	
	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg	t°C	p mm Hg
Dissociation	16,5	5,9	16,5	9,5	17	40,8
	25	10,7	25	16,9	26	59,5
	35	17,3	35,5	30	35	85,5
	45	38	45	52	45	117,5
	55	61	56	109,5	60	186
	69,5	114,5	65	160	70	227,5
	85	245	70,5	222		
Recombinaison			86,5	404,5		
	64,5	120	66	140,5		
	55	55,5	41,5	37		
	41	41	30,5	28,3		
	30	17,3	20	12,4		
	20	8,2				

COURBE V



COURBE VI

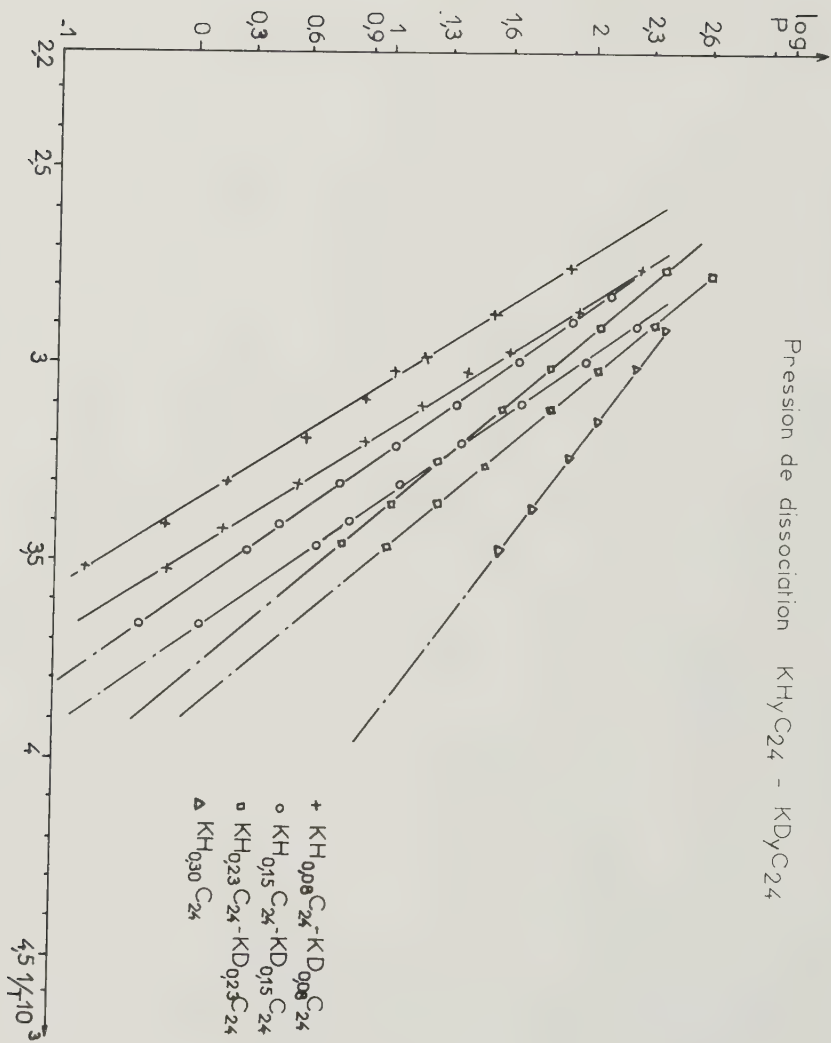


Tableau 10

Données thermodynamiques pour la réaction $KC_8 + X \frac{H_2}{2} KH_XC_8$

X	A	B	t°C pour laquelle pression diss = 1 atm.	ΔH cal./atome gramme	ΔS cal./atome gramme	ΔG cal./atome gramme
0,14	- 3,588	9,301	285	8,200	14,67	8,200 - 14,67 T
0,25	- 3,472	8,819	311	7,940	13,57	7,940 - 13,57 T
0,38	- 3,238	8,146	341	7,400	12,03	7,400 - 12,03 T
0,49	- 3,457	8,301	364	7,900	13,88	7,900 - 13,88 T
0,60	- 3,282	8,190	345	7,500	12,13	7,500 - 12,13 T

Tableau 10 bis

Données thermodynamiques pour la réaction $KD_2C_8 + X \frac{D_2}{2} KD_XC_8$

X	A	B	t°C pour laquelle pression diss = 1 atm.	ΔH cal./atome gramme	ΔS cal./atome gramme	ΔG cal./atome gramme
0,14	- 3,588	10,204	216	8,200	16,73	8,200 - 16,73 T
0,25	- 3,472	9,439	256	7,940	14,98	7,940 - 14,98 T
0,38	- 3,107	8,477	282	7,100	12,78	7,100 - 12,78 T
0,49	- 2,800	8,041	269	6,400	11,79	6,400 - 11,79 T
0,60	- 2,800	8,041	269	6,400	11,79	6,400 - 11,79 T

Tableau 11

Données thermodynamiques pour la réaction $KC_{24} + Y \frac{H}{2}$ $KH_Y C_{24}$

Y	A	B	$t^{\circ}C$ pour laquelle pression diss = 1 atm.	ΔH cal./atome gramme	ΔS cal./atome gramme	ΔG cal./atome gramme
0,08	- 3,150	10,531	138	7,200	17,48	7,200 - 17,48 T
0,15	- 2,975	10,301	127	6,800	16,95	6,800 - 16,95 T
0,23	- 2,363	8,763	128	5,400	13,44	5,400 - 13,44 T
0,30	- 1,252	6,602	63	2,910	8,50	2,910 - 8,50 T

Tableau 11 bis

Données thermodynamiques pour la réaction $KC_{24} + Y \frac{D_2}{2}$ $KD_Y C_{24}$

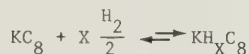
Y	A	B	$t^{\circ}C$ pour laquelle pression diss = 1 atm.	ΔH cal./atome gramme	ΔS cal./atome gramme	ΔG cal./atome gramme
0,08	- 3,150	10,903	119	7,200	18,33	7,200 - 18,33 T
0,15	- 2,975	10,602	112	6,800	17,64	6,800 - 17,64 T
0,23	- 2,363	8,954	116	5,400	13,87	5,400 - 13,87 T
KH	- 6,175	Hydrupe 11,69	427	14,110	20,13	14,110 - 20,13 T

E - COMMENTAIRES

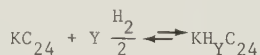
Ces données appellent les remarques suivantes :

- Aux pressions moyennes, l'hystérèse relativement marquée avec KD_XC_8 est pratiquement inexistante pour KH_XC_8 . Dans le domaine des faibles pressions, celle-ci s'accroît pour les produits deutériés et apparaît avec les produits hydrogénés. La *figure VII* représente deux courbes $KH_XC_8 - KD_XC_8$.

Comme le montrent les diffractogrammes, les produits KH_XC_8 sont biphasés pour X compris entre 0,15 et 0,60. Le système



est donc monovariant et les pressions de dissociation ne dépendent que de la température. Par contre les produits KH_YC_{24} sont monophasés dans un large domaine ($0,17 < Y \leq \frac{1}{2}$) et les équilibres



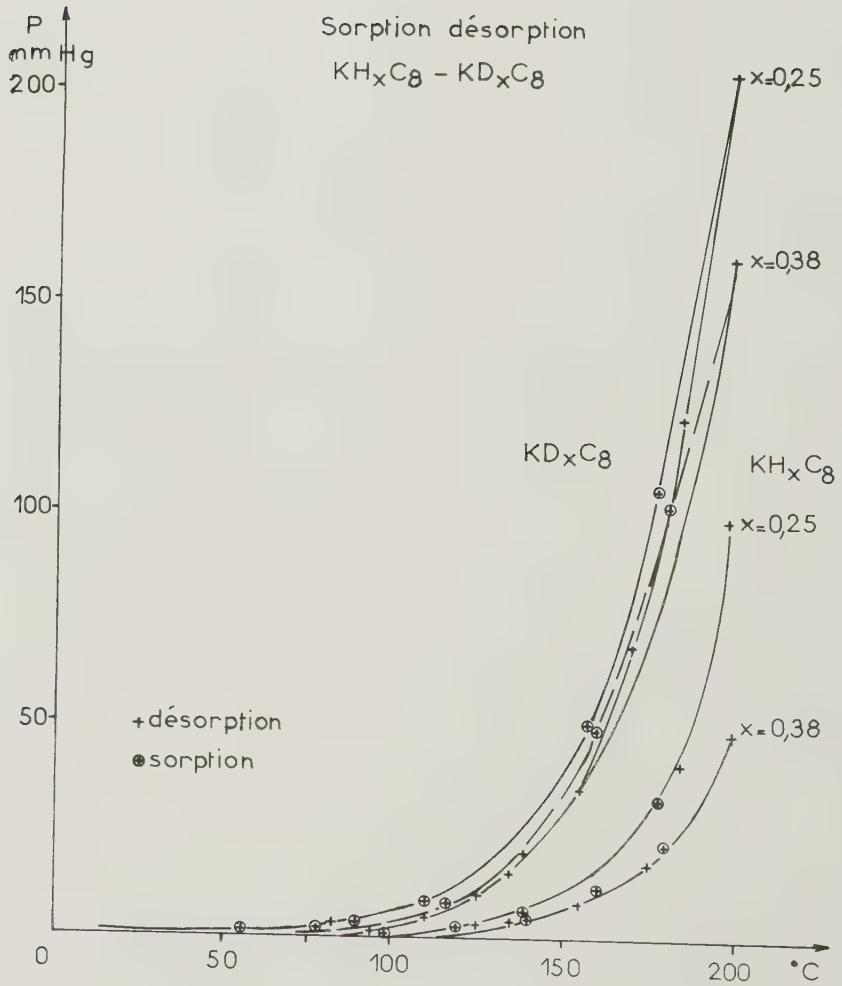
sont bivariants. La pression dépend alors de la température et de la composition.

Effectivement, les courbes correspondant aux diverses valeurs de X sont très voisines et ne peuvent être représentées sur le même graphique, tandis que celles concernant les produits KH_YC_{24} ne sont pas superposables (*courbe n°VII*).

Avec les produits KH_YC_{24} et KD_YC_{24} , l'hystérèse est très faible. Cela tient au fait que l'on fixe pratiquement la pression par introduction ou récupération de volumes de gaz calculés. Sans ces précautions, indispensables pour maintenir constante la composition, l'hystérèse est très importante.

Elle dépend de la perfection cristalline du graphite et surtout de la pureté des réactifs. Par contre, à l'inverse de ce que Saehr observe pour les

COURBE VII



tracés d'isothermes, elle ne semble pas dépendre des traitements subis par l'échantillon (cycles successifs de sorption-désorption). Avec un même produit KH_XC_8 ou KD_XC_8 , on peut retrouver plusieurs fois de suite la même courbe.

- Les pressions de dissociation des ternaires KH_YC_{24} sont plus élevées que celles des produits KH_XC_8 , elles-mêmes supérieures à celles de l'hydrure KH (*courbe VIII*). Les enthalpies de réaction varient en sens inverse.

Les enthalpies identiques pour les produits KH_YC_{24} et KD_YC_{24} de même composition diminuent notablement en fonction de Y. Par contre, en ce qui concerne les produits KH_XC_8 et KD_XC_8 , les enthalpies varient peu avec la composition. On observe cependant une légère diminution avec le taux d'hydrogénation, mais rien de comparable avec celle observée avec les produits en C_{24} .

Il est vraisemblable que l'hydrogène sorbé par les composés d'insertion est lié au métal alcalin. Mais ce dernier est lui-même engagé dans une liaison avec le carbone. Plus cette dernière est forte, plus faible est la liaison métal-hydrogène, plus petite par conséquent l'enthalpie de réaction et plus élevée la pression de dissociation.

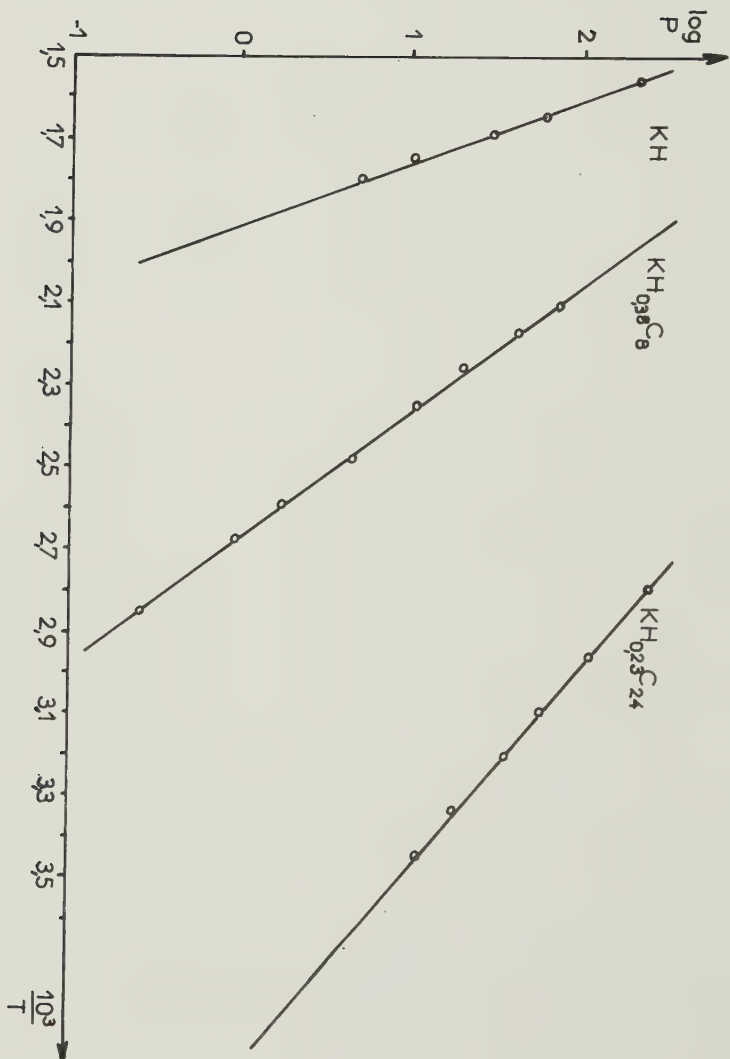
Or, la force de la liaison carbone-métal croît :

- avec le rapport C/M : de là une pression plus élevée pour KH_YC_{24} que pour KH_XC_8 .
- avec le numéro atomique : d'où la difficulté de fixer de l'hydrogène sur RbC_8 et les résultats négatifs obtenus avec RbC_{24} , CsC_8 et CsC_{24} .

Nos résultats expérimentaux et leur interprétation s'accordent mal avec l'hypothèse souvent admise selon laquelle les métaux alcalins insérés seraient entièrement ionisés (20) : des ions ne pourraient en effet se lier à l'hydrogène. Il est probable que le degré d'ionisation croît du potassium au césium.

COURBE VIII

Comparison



Les pressions de dissociation des produits deutériés sont plus élevées que celles des produits hydrogénés.

Déjà, en 1937, Hackspill et Borocco (21) avaient montré que les pressions de dissociation des deutériures alcalins sont sensiblement deux fois plus élevées que celles des hydrures correspondants et proposé d'après cette observation un procédé de séparation de deux isotopes. Toutefois, l'effet isotopique mesuré par ces auteurs est trop faible pour des applications pratiques, et la volatilité des alcalins dans les conditions de dissociation serait très gênante.

L'étude comparée des tensions de dissociation des produits KH_XC_8 et KD_XC_8 dans un domaine de température compris entre 40 et 200°C, permet d'envisager des conditions de séparation plus favorables que pour les hydrures purs car :

- l'effet isotopique est plus élevé (rapport des pressions égal à 6 pour les produits KH_XC_8 au lieu de 2 environ pour les hydrures).
- les conditions de température sont telles que la volatilité des métaux alcalins est négligeable.
- les enthalpies de réactions sont plus faibles (environ 8 kcal. au lieu de 14).

La substitution au potassium d'un autre métal alcalin et le remplacement du graphite par une autre variété de carbone permettra peut-être d'obtenir des conditions de séparation encore plus favorables (22).

CHAPITRE III

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

A - STRUCTURE DES COMPOSES MC_8 et MC_{24}

A la lumière de travaux récents, la structure des composés MC_8 et MC_{24} qui servent de support aux produits hydrogénés est la suivante :

a) Composés MC_8

L'insertion ne modifie pas la distance C-C dans les plans graphitiques et les atomes d'alcalins sont disposés en couches monoatomiques occupant tous les intervalles entre les plans de graphite *.

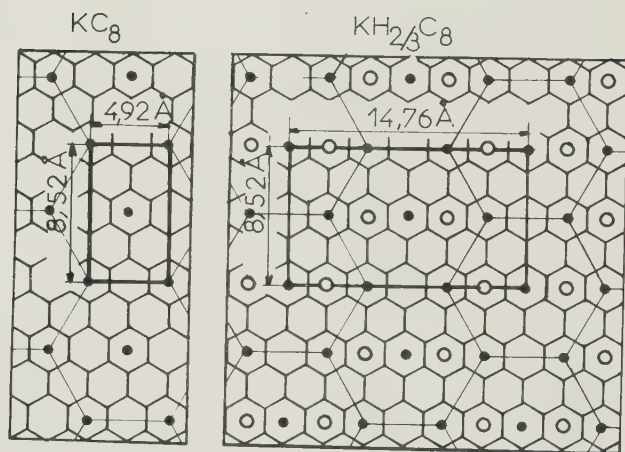
Chaque atome métallique est situé au-dessus du centre d'un hexagone d'atomes de carbone comme le montre le schéma n°3 et il est entouré par six autres alcalins distants de 4,92 Å. Cette répartition des atomes de métal donnant bien le rapport C/M = 8, fut proposée par Schleede et Wellman et appelée "structure octale" par Wolten (8).

D'après Rüdorff et Schulze, deux plans métalliques successifs ne sont pas superposés mais décalés entre eux occupant ainsi toutes les positions disponibles. Une telle disposition a pour effet de rendre le paramètre c quatre fois plus grand que la période d'identité i_c (distance séparant deux plans successifs de métal ou de carboné).

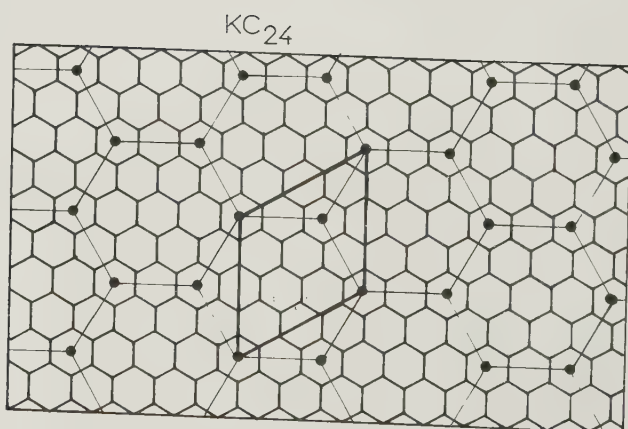
* Un tel composé est dit du "premier stade". Pour le deuxième stade un intervalle sur deux est occupé et ainsi de suite.

SCHEMA 3

Mailles KC_8 - $KH_{2/3}C_8$ - KC_{24}



• Potassium
○ Hydrogène



D'autre part, ces auteurs précisent que les plans carbonés sont ici directement superposables. Ces faits sont confirmés par les récents travaux de Nixon et Parry (9) qui retrouvent l'ordre $A_{\alpha} A_{\beta} A_{\gamma} A_{\delta} A_{\alpha} \dots$ où A_{α} , $A_{\beta} \dots$ représentent les divers décalages des plans métalliques insérés entre les plans de graphite (*Schéma 4*).

Wolten (8) a montré qu'une telle disposition correspond à une maille orthorhombique de paramètres

$$a = 4,92 \text{ \AA} \quad b = 8,52 \text{ \AA} \quad c = 21,60 \text{ \AA}$$

et de symétrie $C 222_1$.

b) Composés MC_{24}

Dans les composés MC_{24} , du second stade, les atomes d'alcalins forment des couches moins compactes. On admet généralement qu'ils sont disposés aux sommets d'un hexagone de côté $4,92 \text{ \AA}$ dont le centre est inoccupé (*schéma 3*). Cette disposition est appelée "structure dodécale" par Wolten.

Compte-tenu du fait qu'un intervalle graphitique sur deux est occupé, les périodes d'identité sont ici majorées de $3,35 \text{ \AA}$.

Le tableau suivant donne les distances séparant une couche métallique de la suivante dans les composés MC_8 et MC_{24} .

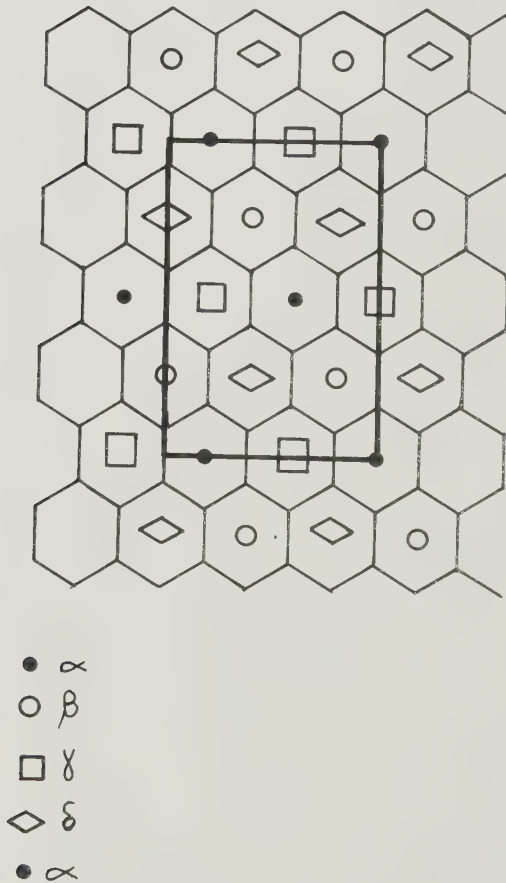
Périodes d'identité des composés MC_8 et MC_{24}

M =	K	Rb	Cs
MC_8	5,40	5,66	5,94
MC_{24}	8,75	9,04	9,25

SCHEMA 4

Structure octale

Structure octale , répartition des
plans de métal dans l'espace



Tout récemment, Nixon et Parry ont montré que les séquences d'empilement des différents plans graphitiques dans le composé KC_{24} sont AB/BC/CA/AB avec $C = 26,25 \text{ \AA}$ ($3 \times 8,75 \text{ \AA}$) alors que la disposition précédemment admise était AB/BA/AB/B.

Ce paramètre c ne tient pas compte des différentes positions des atomes de potassium, mais ces auteurs précisent que dans chaque couche insérée, les atomes d'alcalin sont distribués de façon statistique au-dessus des centres des hexagones de carbone.

B - STRUCTURE DES PRODUITS HYDROGENES

Les produits de réaction des phases MC_8 et MC_{24} avec l'hydrogène et le deutérium ont été étudiés par la méthode des poudres. A cet effet, ils ont été préparés à partir de graphite de Ceylan de granulométrie inférieure à 40 microns et transférés à l'abri de l'air en tube de Lindemann pour les clichés de Debye et Scherrer et dans un porte-échantillons étanche à fenêtre de béryllium * pour les diagrammes au compteur.

On utilise le rayonnement K_{α} du cobalt ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$) qui permet d'obtenir plus de raies que celui du cuivre dans la partie centrale des diagrammes.

Ces mesures ont été effectuées sur un appareil C.G.R. dyciobloc équipé d'un monochromateur et d'un compteur proportionnel.

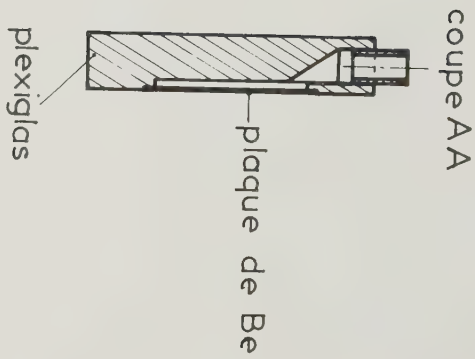
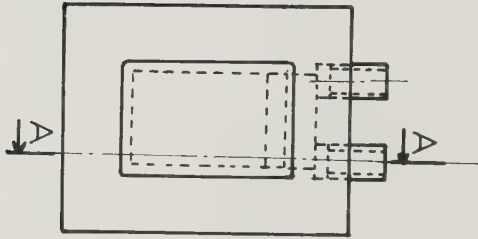


a) Données expérimentales

On a particulièrement étudié les produits $KH_X C_8$ tant ceux préparés sous faibles pressions que ceux obtenus dans les appareils métalliques. Ces derniers nous ont permis de préciser leur structure.

D'après Saehr (15), les diffractogrammes des produits $KH_X C_8$ contiennent deux ensembles de raies :

* Le porte-échantillon en plexiglass est muni d'une fenêtre en béryllium ($e = 1/10 \text{ mm}$) absorbant peu les rayons X. Le produit conservé sous atmosphère inerte se trouve étalé derrière cette fenêtre sur une épaisseur inférieure au mm (schéma 5).



Cellule porte-échantillon pour analyse
cristallographique

- celles de la phase KC_8 qui existent seules pour $X < 0,15$ et qui disparaissent lorsque X se rapproche de sa limite $2/3$.

- celles du produit final $KH_{2/3}C_8$ qui apparaissent pour $X > 0,15$ et subsistent seules au voisinage de la limite.

Toujours d'après Saeher, les raies du produit limite sont celles d'un mélange de graphite et d'une phase homogène hexagonale de paramètres $a = 4,92 \text{ \AA}$ et c voisin de $12 \text{ \AA}$.

Nos résultats s'accordent avec ceux de Saeher, sauf en ce qui concerne la structure du produit limite $KH_{2/3}C_8$.

En effet, nos premiers diagrammes X faisaient également apparaître un système biphasé comportant du graphite et la phase hexagonale précédemment citée. On émit alors l'hypothèse d'un réarrangement des atomes insérés libérant ainsi certaines zones d'où l'apparition des raies du graphite (15) (23).

Mais sur les diagrammes X de produits hydrogénés dans les appareils métalliques, sous une pression voisine de une atmosphère, la phase graphite disparaît. Ce nouveau résultat fait supposer qu'une altération du produit initial est responsable de l'apparition de la phase graphite.

Nous avons par la suite reproduit dans les appareils en verre, les résultats obtenus dans les réacteurs métalliques en améliorant la purification de l'hydrogène et les transvasements sous atmosphère d'azote "R" (Annexe 1).

Il semble donc bien que des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau pouvant provenir d'un hydrogène impur ou d'un mauvais transvasement influent profondément sur la structure du produit limite sans modifier de façon appréciable sa stoechiométrie. Saeher avait d'ailleurs signalé que le diagramme X d'un produit limite partiellement oxydé ne comportait que les raies du graphite et celles de l'hydru-
re KH .

En définitive, le produit $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ doit être considéré comme une phase homogène, c'est-à-dire un composé ternaire graphite-métal alcalin-hydrogène. Son domaine d'homogénéité paraît faible, les raies de KC_8 persistant sur les diffractogrammes jusqu'aux environs de $X = 0,6$.

La présence de deux phases dans l'intervalle $0,15 < X < 0,60$ explique que la pression de dissociation soit sensiblement indépendante de la composition.

b) Structure de $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$

Nous sommes en présence d'un composé lamellaire du premier stade formé de plans de graphite entre lesquels se placent les atomes de potassium et d'hydrogène.

La persistance des raies hko indique que l'organisation de KC_8 n'est pas modifiée par l'hydrogénation. Seul le paramètre c est légèrement plus grand (23,76 Å au lieu de 21,60). Cette faible augmentation (10 %) explique pourquoi aucun gonflement spectaculaire n'est visible pendant l'hydrogénation, ce qui n'est pas le cas lors de la formation de KC_8 , la distance interplanaire passant alors de 3,35 à 5,40 Å.

Le tableau 12 contient l'ensemble des données expérimentales. A titre indicatif, nous donnons les raies de KC_8 obtenues à partir de nos diagrammes (tableau 13) et celles du graphite et de l'hydrure de potassium tirées du fichier A.S.T.M. (tableau 14).

Saehr avait indexé les raies de $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ dans le système hexagonal avec les paramètres $a = 4,92$ Å et $c = 11,80$ Å.

Afin d'assigner un groupe spatial à la maille, nous avons préféré le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 4,92 \text{ Å} \quad b = 8,52 \text{ Å} \quad c = 23,76 \text{ Å} \quad (4 \times 5,94)$$

Tableau 12

Valeurs des distances réticulaires et des intensités
pour le composé $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$

$\text{K}_\alpha \text{Cu}$ $a = 4,92 \text{ \AA}$ hexagonale (Saeher) $c = 11,9 \text{ \AA}$				$\text{K}_\alpha \text{Co}$ $a = 4,92 \text{ \AA}$ orthorh. (Colin) $b = 8,52 \text{ \AA}$ $c = 23,76 \text{ \AA}$			
d exp.	I	d cal.	Indexation	d exp.	I	d cal.	Indexation
11,80	F	11,90	(001)	11,88	M	11,88	(002)
5,91	tf	5,95	(002)	5,94	f	5,94	(004)
4,31	f	4,26	(100)	4,26	ttf	4,26	(020) (110)
3,98	F	3,94	(003)	3,95	M	3,96	(006)
3,54	f	3,50	(102)	3,50	f	3,46	(114) (024)
2,97	F	2,97	(004)	2,97	F	2,97	(008)
2,52	ttf	2,50	(110)	2,62	ttf	2,65	(117) (027)
2,15	tf	2,13	(200)	2,49	ttf	2,46	(200)
2,08	tf	2,10	(201)	2,13	ttf	2,13	(040) (220)
1,84	ttf	1,80	(106)	2,05	tf	2,05	(223)
1,49	f	1,49	(008)	2,01	f	2,00	(224) (044)
						1,98	(0012)
1,46	ttf	1,41	(108)	1,84	ttf	1,87	(046)
				1,69	ttf	1,69	(0014)
				1,23	f	1,23	(400) (260)

Tableau 13

Distances réticulaires et intensités pour le
composé KC_8 .

Orthorhombique $a = 4,92 \text{ \AA}$ $b = 8,52 \text{ \AA}$ $c = 21,60 \text{ \AA}$			
d exp.	I	d cal.	Indexation
5,35	F	5,40	(004)
4,21	M	4,26	(020) (110)
3,70	f	3,66	(113) (023)
2,96	M	3,03	(025) (115)
2,67	F	2,70	(008)
2,45	f	2,46	(200)
2,34	tf	2,33	(133) (203)
2,12	f	2,13	(040) (220)
1,98	F	1,98	(044) (224)
1,79	tf	1,78	(0012)
1,62	tf	1,61	(240)
1,57	ttf	1,57	(153)
1,51	tf	1,51	(0410) (2210)
1,48	tf	1,47	(246)
1,43	ttf	1,42	(060)
1,38	f	1,38	(248) (064)
1,34	f	1,35	(0016)
1,24	f	1,23	(260) (400)
1,21	f	1,22	(402)
1,13	M	1,12	(426)

Tableau 14

Valeurs des distances réticulaires et des intensités pour
le graphite et l'hydrure de potassium

Graphite			Hydruure KH		
hexagonal $a = 2,46 \text{ \AA}$ $c = 6,70 \text{ \AA}$			Cubique $a = 5,714 \text{ \AA}$ (d'après fichier A.S.T.M.)		
d $\text{\AA}$	Indexation	Intensité	d $\text{\AA}$	Indexation	Intensité I/I_1
3,354	002	tF	3,30	111	100
2,128	100	M	2,86	200	80
2,028	101	F	2,02	220	80
1,763	102	f	1,72	311	80
1,676	004	F	1,65	222	50
1,542	103	M	1,43	400	40
1,316	104	tf	1,31	331	60
1,228	110	F	1,28	420	60
1,153	112	F	1,17	422	50
1,134	105	M	1,10	511 - 333	60
1,116	006	f	1,01	440	20
1,064	200	tf	0,965	531	60
			0,952	600	50
			0,903	620	50
			0,871	533	50
			0,861	622	50

Cette maille appartient au groupe spatial C_{222}^1 et est semblable à celle proposée par Wolten pour KC_8 . Elle donne un meilleur accord entre les distances réticulaires calculées et les distances mesurées que celui obtenu avec la maille hexagonale.

Du fait de leur faible coefficient de diffusion, les atomes d'hydrogène ne marquent pas leur présence sur les diagrammes X. La présence de ceux-ci se manifestent que par une légère augmentation du paramètre c .

L'indexation établie à partir des données expérimentales concerne donc une maille sans hydrogène.

Mais si on cherche à placer les atomes d'hydrogène en tenant compte de la stoechiométrie et des symétries spatiales, il est permis d'imaginer que ceux-ci se logent entre quatre atomes de potassium formant ainsi des hexagones de 4,92 Å de côté.

Nous conservons la structure octale pour les atomes métalliques, mais les paramètres de la nouvelle maille orthorhombique valent alors :

$$a = 8,52 \text{ Å} \quad b = 14,76 \text{ Å}$$

Les décalages possibles des motifs hydrogénés imposent à c , pour des raisons de symétrie spatial, la valeur 47,52 Å, soit huit fois l'écartement des plans graphitiques. La maille ainsi définie contient 48 groupements $KH_{2/3}$. Le groupe spatial est inchangé.

Cette maille appartient au domaine de l'hypothèse ; la diffraction neutronique ou la R.M.N. permettraient une éventuelle confirmation.

La figure 3 illustre la disposition proposée pour les atomes métalliques et les atomes d'hydrogène dans des plans parallèles aux feuillets carbonés.

Le composé $\text{K}\text{C}_{2/3}\text{C}_8$ a même diagramme X que $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$. On peut reprendre pour $\text{RbH}_{2/3}\text{C}_8$ ce qui précède. La distance interplanaire qui est de 5,66 Å dans RbC_8 passe à 6,15 dans le composé hydrogéné. Elle s'accroît donc de 0,49 Å, valeur sensiblement égale à celle observée dans le cas du potassium (0,54 Å).

Là encore, la sorption d'hydrogène ne modifie pas le paramètre a du graphite.

c) Vérifications pycnométriques

Afin de confirmer les valeurs du paramètre c des différents composés étudiés, on a déterminé leur densité par pycnométrie à l'hélium à 25°C pour KC_8 , $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ et KC_{24} et à 0°C pour $\text{KH}_{1/2}\text{C}_{24}$. A ces températures, les pressions de dissociation de $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ et $\text{KH}_{1/2}\text{C}_{24}$ sont négligeables.

La conservation des raies hko sur les diagrammes X de $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ indique que le paramètre a du graphite n'est pas modifié par l'hydrogénation. De plus l'indexation des raies 001 montre qu'il n'y a pas de changement de stade.

L'augmentation de volume de KC_8 lors de l'hydrogénation est donc liée directement à la variation de sa période d'identité selon l'axe c. Il est ainsi possible de calculer la densité théorique de $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ (ou de tout autre produit dans lequel la distance C-C ne varie pas en tenant compte d'un éventuel changement de stade) en utilisant pour ce faire la valeur de la distance interplanaire donnée par les rayons X et de la comparer à la valeur expérimentale obtenue par pycnométrie gazeuse.

L'appareil utilisé est décrit dans l'annexe 2.

Le tableau 15 contient les densités mesurées et les densités calculées des divers produits étudiés.

La littérature ne donne que des valeurs cristallographiques pour KC_8 et KC_{24} (24) et il semble qu'aucune détermination directe n'ait été faite auparavant.

Tableau 15

Densités

Composé	Densités calculées	Densités expérimentales
KC_8 ($d = 5,40 \text{ \AA}$)	1,97	1,98 - 2,01
$KH_{2/3}C_8$ ($d = 5,94 \text{ \AA}$)	1,80	1,82 - 1,86 1,84 (argon)
KC_{24} ($d = 8,75 \text{ \AA}$)	1,96	1,97 - 2,01

L'accord satisfaisant pour KC_8 , KC_{24} et $KH_{2/3}C_8$ confirme les densités théoriques et par suite les périodes d'identité déterminées par cristallographie.



a) Données expérimentales

Les essais radiocristallographiques effectués sur des produits préparés à partir de graphite de Ceylan en poudre ont permis les observations suivantes -

- pour un taux d'hydrogénation inférieur à 0,17, les diagrammes de diffraction de $KH_{\text{Y}}C_{24}$ ne comportent que les raies de KC_{24} . Lorsque Y dépasse cette valeur, de nouvelles raies apparaissent et se renforcent au détriment des premières : elles subsistent seules pour les valeurs de Y comprises entre 0,33 et la limite 0,50.

Ces données sont rassemblées dans le tableau 17 ainsi que celles concernant KC_{24} .

Les diagrammes des produits deutériés sont les mêmes que ceux des produits hydrogénés.

- Le petit nombre de raies et l'importance du fond continu indiquent une organisation imparfaite qui était prévisible compte-tenu de celle du composé de départ.

Cependant, la persistance des raies hko du graphite ($d = 2,12$ et $1,23$ Å) implique une disposition ordonnée des feuillets carbonés. Le "désordre" concerne donc, comme dans KC_{24} , les atomes insérés.

- La structure paraît encore plus sensible à la présence de traces d'impuretés que celle des produits dérivés de KC_8 . Ainsi, les deux raies les plus intenses sont d'autant plus écartées que l'on utilise un hydrogène plus soigneusement purifié. Pour vérifier ceci, on a provoqué une très légère oxydation de l'un des produits et observé un rapprochement de ces deux raies comme l'indiquent les paramètres suivants :

Tableau 16

Nature du Produit	Paramètres	
	Raie intense	Raie moyenne
Produit non oxydé	$3,05 \text{ Å}$	3,87
Produit très légèrement oxydé	3,16	3,54

- Les raies les plus intenses des composés d'insertion sont les 00L. La raie intense observée sur les clichés des produits $KH_{12}C_{24}$ appartient donc vraisemblablement à cette série, mais les distances réticulaires correspondant aux autres raies ne sont pas compatibles avec elle.

Tableau 17

Essais d'indexation du produit KH_2C_{24} dans le système orthorhombique.

KC_{24} $a = 8,52 \text{ \AA}$ $b = 14,76 \text{ \AA}$ $c = 70$			$\text{KH}_{0,19}\text{C}_{24}$			$\text{KH}_{0,35}\text{C}_{24}$			$\text{KH}_{0,50}\text{C}_{24}$		
d	Indexation	I	d	Indexation	I	d	Indexation	I	d	Indexation	I
8.84	008 (8.75)	M	12.10	006 (12.04)	M	11.40			8.55		ext.f
			* 8.83	KC_{24}	tf						ext.f
4.34	0016 (4.37)	F	6.09	0012 (6.02)	ttf				5.96		ext.f
4.10	210 (4.09)	ttf	* 4.32	KC_{24}	ttf	4.30			4.41		ext.f
			4.028	0018 (4.01)	F	3.937	002	M	3.868	002	M
						3.49		tf			
2.905	0024 (2.91)	F	3.01	0024 (3.01)	tf	3.33		ttf	3.048	002	F
			2.94	KC_{24}	ttf	3.028	002	F			f
									2.561		f
2.13	260 (2.13)	f	2.13	260	f	2.453	060 (2.46)	ext.f	2.453	060	f
2.00	420 (2.04)	f	2.01	420	M	2.13	260-400	f	2.124	260-400	f
						2.008	420	M	2.008	420	M
1.734	450 (1.72)	tf	1.72	450	tf	1.711	450	f	1.819		ext.f
									1.702	450	ext.f
			1.59	460 (1.61)	ttf	1.594	460	ext.f	1.609		ttf
1.45	0048 (1.45)	ttf				1.521		ext.f	1.594	460	ttf
1.23	660 (1.23)	f	1.23	660	f	1.469		ext.f			
1.183	730 (1.18)	tf	1.18	730	ttf	1.23	660	f	1.23	660	f
1.133	680 (1.125)	f	1.14	680 (1.125)	tf	1.173	730	ext.f	1.171	730	ext.f
			1.053	820 (1.05)	ttf	1.139	680	f	1.137	680	ext.f
			1.003		ttf	0.997		ext.f	1.092		ext.f

Chiffres entre parenthèses : d_{calc} .
(* : KC_{24})

b) Nouveaux essais

De ce qui précède, il résulte que pour élucider la structure des produits KH_YC_{24} , il est nécessaire d'une part de travailler dans des conditions de pureté optimales et d'autre part, qu'il est rigoureusement indispensable d'isoler les raies 00 ℓ des divers diffractogrammes.

Les premiers essais ont été effectués avec de l'hydrogène provenant de l'action d'une solution chlorhydrique sur du zinc, ou avec de l'hydrogène "U" fourni par la Société Air Liquide.

Pour les nouveaux essais, on a employé de l'hydrogène "U" purifié par une méthode décrite dans l'annexe 3. De plus, pour essayer de déterminer au moins le stade du produit KH_YC_{24} ($Y > 0,25$), on a entrepris d'isoler les raies 00 ℓ sur des produits préparés à partir de pyrographite * P.G.C.C.L. ** fourni par la Société "Le Carbone Lorraine".

Le montage utilisé (voir annexe 4) a pour but de ne recueillir que le rayonnement diffracté par les plans 00 ℓ d'un produit $\text{KH}_{0,28}\text{C}_{24}$ ***.

- * Pyrographites : il s'agit de dépôts massifs de carbone obtenus par craquage thermique d'un hydrocarbure au contact d'un support. Les études de structure aux rayons X montrent que les cristallites ont une organisation tridimensionnelle imparfaite, mais que les feuillets ont une orientation préférentielle parallèlement à la surface du support. Aussi retrouve-t-on partiellement dans les pyrographites les propriétés anisotropes du cristal de graphite (25). Ces carbones ne se désagrègent pas lors de l'insertion et permettent d'atteindre les composés, y compris ceux des métaux alcalins, à l'état massif.
- ** P.G.C.C.L. : il s'agit d'un graphite pyrolytique traité à 2800°C sous pression de 800 kg/cm² et désigné P.G.C.C.L. par le Groupe Français d'Etudes des Carbones. Le fluage obtenu lors du recuit entraîne un accroissement de la perfection cristalline, qui se rapproche de celles des graphites naturels et améliore le parallélisme des cristallites : l'écart angulaire maximal des axes ne dépasse pas 1°.
- *** La sorption d'hydrogène est très lente et après plus de deux mois d'attente nous n'avons pu dépasser la valeur $Y = 0,28$.

c) Interprétations

Le diagramme du pyrographite ne comporte effectivement que les raies 002 et 004. De même, celui du composé KC_{24} ne contient que la série connues 00 $\bar{2}$ (diagramme 1).

Ces constatations permettent d'affirmer qu'il en est de même avec le produit hydrogéné.

Le diffractogramme de ce produit comporte six raies parmi lesquelles on retrouve les deux raies des clichés de poudre sensibles à la présence d'impuretés, mais avec un écartement plus important (3,03 et 4,13 Å) que celui existant avec un produit semblable préparé avec un hydrogène moins pur (3,03 et 3,94 Å). Ceci confirme l'influence de la pureté de ce gaz sur la structure des produits KH_YC_{24} . (Diagramme n° 2)

Par contre, les autres raies n'apparaissent pas sur les clichés antérieurs, sans doute à cause de leur trop faible intensité.

La période d'identité déduite de l'ensemble de ces raies est de 12,12 Å. Compte-tenu de la distance interplanaire dans le graphite pur et dans les composés KC_8 ou KC_{24} (5,40 Å), on est amené à considérer le produit hydrogéné comme un composé du troisième stade (12,12 Å = 2 x 3,35 Å + 5,42 Å). La densité pycnométrique (2,02 - 2,18) encadre la valeur calculée dans cette hypothèse (2,12) (pour un deuxième stade on aurait 1,88).

Pour confirmer cette indexation, on a calculé les intensités des différentes raies 00 $\bar{2}$ de la manière suivante :

- la maille élémentaire du produit KH_YC_{24} de paramètres a, b et c est constituée par la superposition de n motifs identiques de paramètres a, b et d (avec $nd = c$) décalés latéralement les uns par rapport aux autres. Ces décalages n'influent pas sur les réflexions 00 $\bar{2}$.

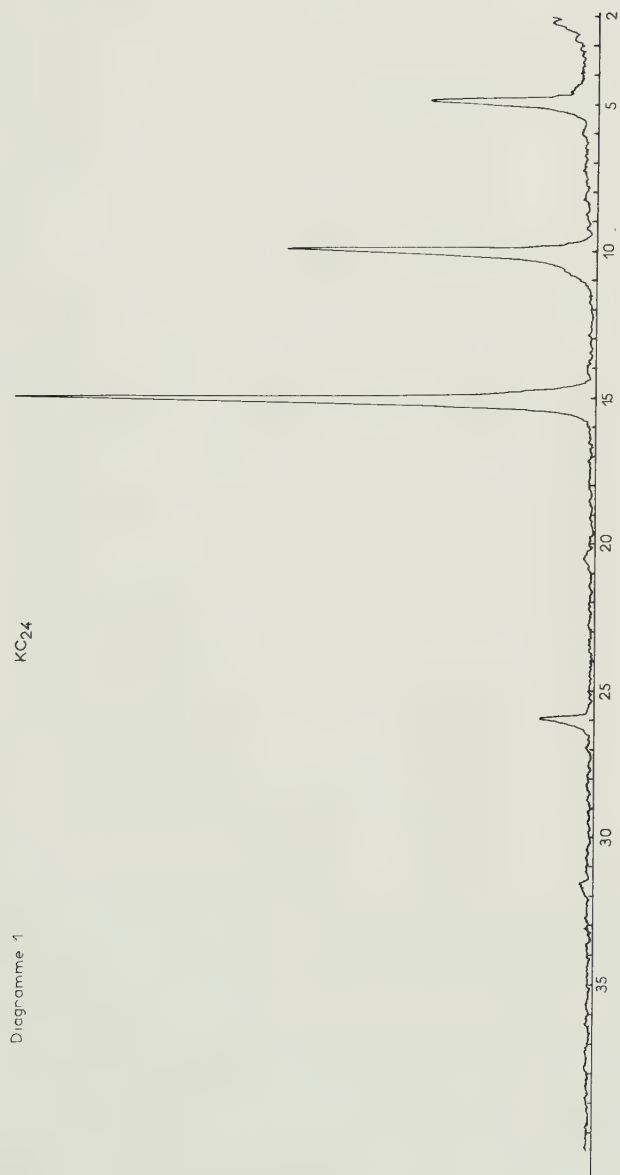
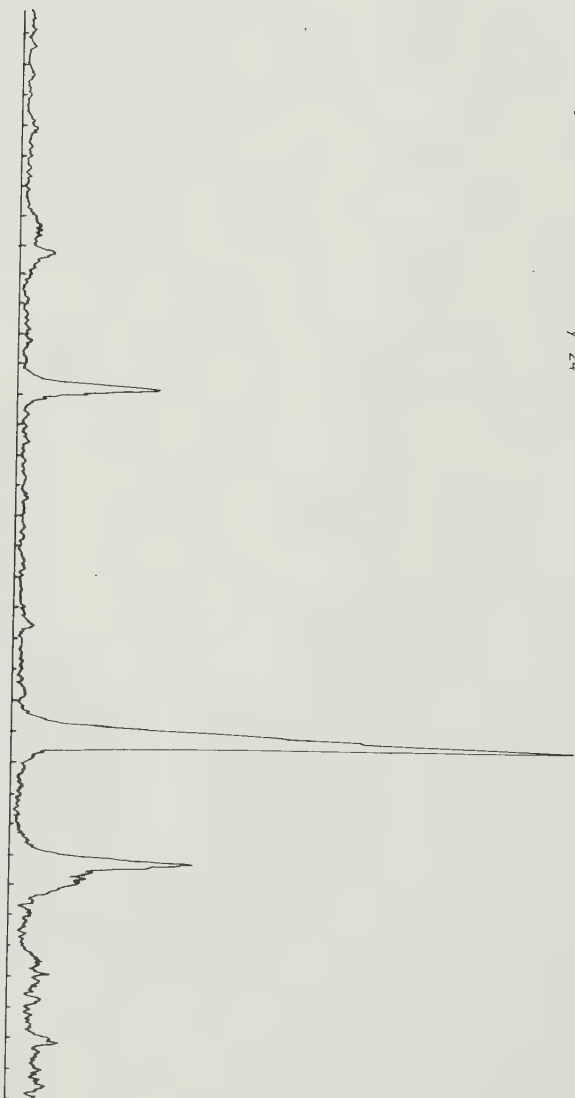


Diagramme 2

KH_2C_{24}



Pour simplifier le calcul, il suffit donc de considérer l'intensité diffractée par un de ces motifs.

- d'autre part, les plans de graphite sont identiques et contiennent 48 atomes de carbone dans le motif considéré dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 14,76 \text{ \AA} \\ b &= 8,52 \text{ \AA} \\ c &= 9,09 \text{ \AA} \quad (\text{pour le deuxième stade}) \\ c &= 12,12 \text{ \AA} \quad (\text{pour le troisième stade}) \end{aligned}$$

Quant aux plans de potassium, ils contiennent quatre atomes dans KC_{24} et KH_YC_{24} pour le deuxième stade et six dans KH_YC_{24} pour le troisième stade. Le passage de KC_{24} , deuxième stade à KH_YC_{24} , troisième stade, suppose en effet un regroupement des atomes de potassium de façon à garder le rapport C/K constant et égal à 24. Les atomes métalliques constituent alors des couches compactes semblables à celles existant dans le composé KC_8 .

- du fait de leur faible coefficient de diffusion, on ne tient pas compte des atomes d'hydrogène.

L'équation générale donnant les facteurs de structure s'écrit :

$$F^2 = A^2 + B^2$$

$$\text{avec} \quad A = \sum_n f_n \cos. 2\pi \sum_n$$

$$\text{avec} \quad B = \sum_n f_n \sin. 2\pi \sum_n$$

Les facteurs de diffusion atomiques f des atomes de carbone et de potassium sont donnés dans la littérature. Les déphasages $\sum_n$ sont calculés à partir des distances séparant les différents plans.

L'échantillon de pyrographite étant supposé être un cristal tournant, le facteur de multiplicité n'intervient pas dans les calculs d'intensités. Par

contre, le faisceau de rayons X traverse un monochromateur à lame de quartz courbe dont l'angle de réflexion donné par le constructeur est de $13^{\circ}21'$.

Le facteur de Lorentz polarisation s'écrit alors :

$$L.P. = \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\theta}$$

l'intensité étant donnée par la formule :

$$I = \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\theta} \cdot F^2$$

On a calculé les intensités des différentes raies 00l du composé KC_{24} et du produit $KH_{0,28}C_{24}$ dans l'hypothèse d'un deuxième et d'un troisième stade.

Le tableau 18 contient les intensités relatives calculées et observées. Pour ces dernières on a mesuré l'aire des différents pics.

Si on considère le produit $KH_{Y}C_{24}$ comme étant du troisième stade, il est possible d'indexer les six raies 00l observées sur son diagramme. Le bon accord entre les intensités confirme cette indexation.

Par contre, cet accord n'existe pas pour un second stade ; les raies 001, 002 et 005 dont les intensités relatives calculées sont 100, 48 et 11, n'apparaissent pas sur le diffractogramme.

Le passage du deuxième au troisième stade au cours de l'hydrogénation de KC_{24} , s'interprète aisément dans le cadre du modèle structural proposé par N. Daumas (13) * pour les composés d'insertion. Le déplacement des raies 00l en présence d'impuretés pourrait correspondre à l'apparition de stades plus élevés.

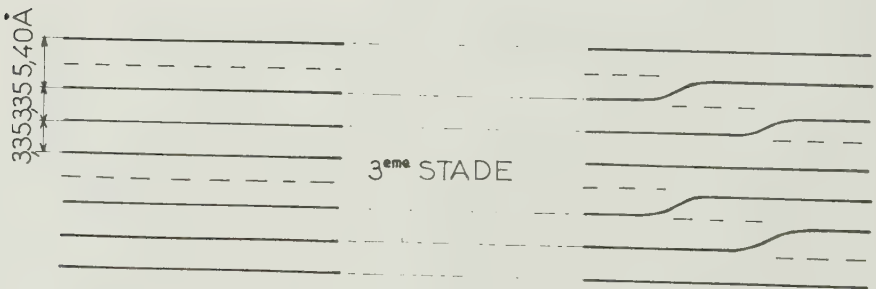
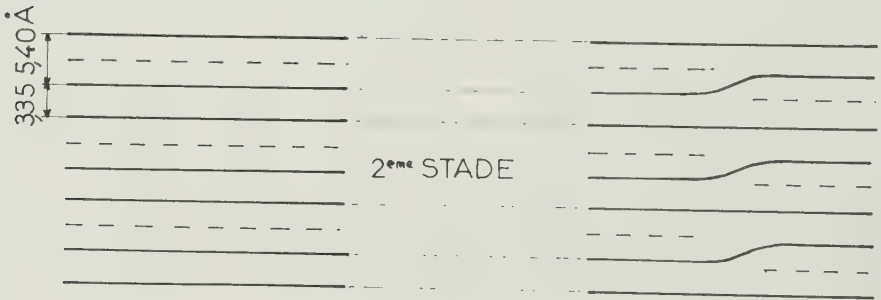
* Dans un composé du premier stade, les couches métalliques occupent tous les intervalles entre les feuillets de graphite. Dans un composé du deuxième stade, ils n'occupent qu'un intervalle sur deux, et un sur trois dans le cas d'un troisième stade et ainsi de suite. D'après ce modèle pour interpréter le passage d'un stade au suivant (deuxième ou troisième stade par exemple), il faut admettre l'évacuation

Tableau 18

Indexation des raies 002 de KC_{24} et KH_yC_{24} .

KC_{24}						KH_yC_{24}					
2ème stade $d = 8,75 \text{ \AA}$						2ème stade $d = 9,09 \text{ \AA}$					
$d_{\text{obs.}}$	I/I_0 obs.	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0 cal.	Index.		$d_{\text{cal.}}$	I/I_0 cal.	Index.	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0 cal.	Index.
8,92	34,8	8,75	57,8	001					12,12	12,1	001
4,45	54,1	4,37	71,9	002		9,09	100	001			
2,95	100	2,91	100	003					6,06	10,6	002
2,20	2,02	2,18	3,9	004		4,54	48,5	002			
1,76	9,6	1,74	20,5	005					4,04	37,6	003
1,47	2,2	1,45	10,5	006		3,03	97,3	003	3,03	100	004
						2,42	2,4	004	2,42	8,6	005
									2,02	1,5	006
						1,82	11,5	005			
									1,73	17,2	007
						1,51	2,9	006	1,51	9,6	008

Représentation schématique des composés lamellaires



— Graphite
 - - - Métal

complète par le métal alcalin de certains intervalles entre les feuillets graphitiques et le remplissage complet de nouveaux intervalles.

N. Dawmas et A. Hérold (10) proposent un processus plus simple. Selon ces auteurs, il suffit d'admettre un appauvrissement simultané de toutes les couches métalliques insérées et une réorganisation d'ensemble. Certaines zones continuent à être occupées tandis que d'autres sont entièrement évacuées, et, en supposant un plissement au passage d'une zone à l'autre (voir schéma 6), les feuillets y retrouvent leur distance normale de 3,35 Å.

L'attribution du troisième stade au composé limite $\text{KH}_{1/2}\text{C}_{24}$ pose cependant un problème, si on admet, comme il est logique, que la structure des couches de métal alcalin est la même dans $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ et dans KH_YC_{24} : la valeur limite de Y devrait être 2/3 et non 1/2. On peut penser que dans $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$ la composition limite est déterminée très strictement par l'occupation de tous les sites possibles par des atomes d'hydrogène, tandis que dans $\text{KH}_{1/2}\text{C}_{24}$, la limite est imposée de façon d'ailleurs moins précise par des impératifs électroniques : on observera en effet que l'état électronique des couches carbonées et des couches métalliques n'est pas la même dans les deux produits, car la distance interplanaire est de 5,94 Å pour le premier et de 5,42 pour le second.

Les produits KH_YC_{24} sont sans nul doute mal organisés et il serait illusoire de vouloir proposer une structure élaborée indiquant la position des différents atomes dans une maille bien définie.

Le paramètre c est inconnu ce qui rend l'indexation des raies hkl particulièrement difficile.

CONCLUSIONS

Notre travail est une contribution à l'étude stoechiométrique thermodynamique et structurale des systèmes graphite-métaux alcalins lourds-hydrogène.

Il confirme dans son ensemble le travail initial de D. Saehr. Toutefois, il le précise et le corrige sur de nombreux points par l'amélioration des techniques expérimentales notamment les mesures volumétriques et la purification des gaz. En outre il le développe par la mise au point d'appareils métalliques permettant l'utilisation de fortes pressions, grâce auxquelles des phases pures inédites sont isolées. Enfin il l'étend en permettant la comparaison avec l'action du deutérium sur les mêmes phases MC_8 et MC_{24} .

Ainsi, la formule $KH_{2/3}C_8$ du produit limite d'hydrogénation de KC_8 d'abord écrit $KH_{3/4}C_8$ est définitivement fixée. Pour la première fois, les phases limites $RbH_{2/3}C_8$ et $KH_{1/2}C_{24}$ sont isolées grâce à l'emploi de la pression, cependant que les composés RbC_{24} , CsC_8 et CsC_{24} résistent à l'hydrogénation même sous 200 atmosphères.

La mesure des pressions de dissociation des produits KH_XC_8 et KH_YC_{24} permet d'accéder aux grandeurs thermodynamiques relatives à la sorption et à la désorption de l'hydrogène.

L'étude radiocristallographique confirme les mesures des pressions d'équilibre en montrant que KH_XC_8 est biphasé pour $0,15 < X < 0,6$. De plus, elle permet de proposer pour les phases limites $MH_{2/3}C_8$ une structure dérivée de celle des produits MC_8 .

Par contre, la structure du produit $\text{KH}_{1/2}\text{C}_{24}$ n'est pas entièrement élucidée. Mais grâce à un montage original, nous avons pu isoler les raies 00 ℓ de la phase homogène KH_YC_{24} ($Y > 0,25$) et préciser son stade (troisième). Dans ce produit, seuls les plans graphitiques paraissent ordonnés.

Les mesures pycnométriques confirment les valeurs des paramètres des différents produits étudiés et donnent les premières valeurs expérimentales de densités des composés KC_8 et KC_{24} .

Rendu difficile par la lenteur des réactions et par le caractère fortement pyrophorique des produits manipulés, ce travail met en évidence de très grandes différences de réactivité entre les métaux alcalins lourds insérés. De plus, il fait apparaître une différence de réactivité entre l'hydrogène et le deutérium permettant d'envisager une séparation des deux isotopes.

ANNEXES

ANNEXE I

AMPOULE CASSABLE

Les transvasements sous atmosphère inerte peuvent être évités de la manière suivante :

- le composé est préparé dans une ampoule dont le fond est aminci. Après scellement, celle-ci est placée dans un réacteur en verre épais représenté sur *le schéma 7*.

- on fait le vide dans l'appareil, puis, le robinet étant fermé, on le décroche afin de casser l'ampoule ; une légère secousse suffit généralement. Il est possible alors d'hydrogéner le composé.

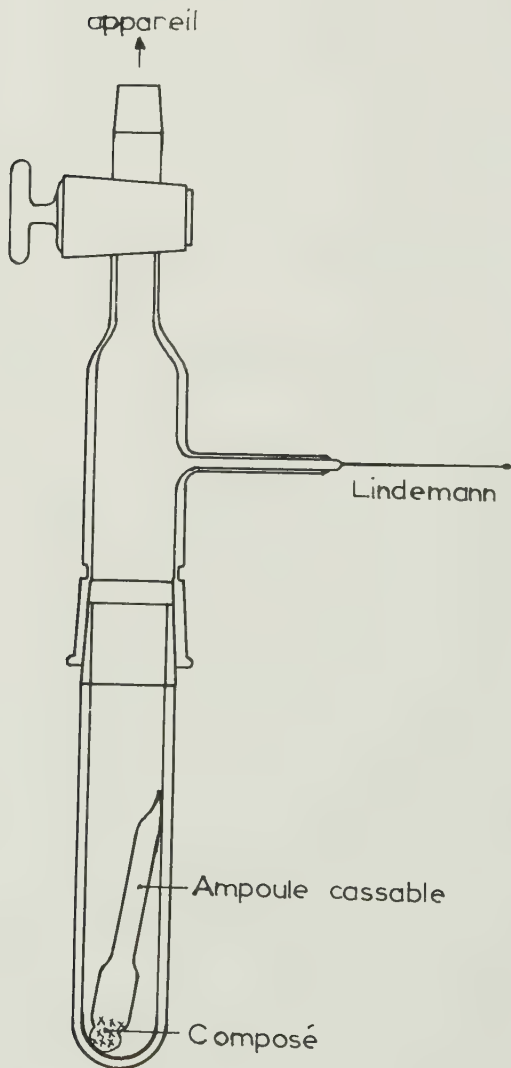
L'hydrogénation terminée, une faible quantité de produit est recueillie dans un tube fin en verre de Lindemann pour l'étude aux rayons X.

Cette technique permet d'éviter tout transvasement. Elle offre le maximum de garanties pour la détermination des limites et les essais radiocristallographiques. Malheureusement, la présence de débris de verre et l'importance des volumes morts la rendent inutilisable pour les mesures de densités.

Une technique analogue est utilisée avec les appareils métalliques, l'ampoule étant brisée par contrainte mécanique. Mais pour sortir le produit final et éliminer les débris de verre grâce à un tamis très fin (~ 40 microns), il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte.

SCHEMA 7

Ampoule cassable



ANNEXE II

PYCNOMETRIE

Les densités expérimentales sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre travaillant à pression constante.

Le principe de la mesure est simple : on détermine le volume d'une quantité pesée de produit placée dans un pycnomètre (A) de volume connu. Celui-ci ainsi que les parties essentielles de l'installation sont maintenus à température constante par une circulation d'eau. Les volumes des canalisations sont réduits au minimum par l'emploi de capillaire.

Le schéma 8 représente l'appareil utilisé.

Les mesures sont effectuées de la manière suivante : après avoir fait le vide dans l'appareil, on isole le pycnomètre à l'aide du robinet R_1 . Puis on introduit l'hélium par l'intermédiaire de R_4 . R_3 étant fermé, on remet le pycnomètre en circuit ce qui produit une dénivellation entre les deux branches du manomètre à phtalate de butyle. L'introduction de mercure dans un capillaire calibré en soulevant le dispositif B permet de rétablir l'égalité des niveaux. En définitive, on compense le volume mort du pycnomètre par un volume de mercure facilement mesurable.

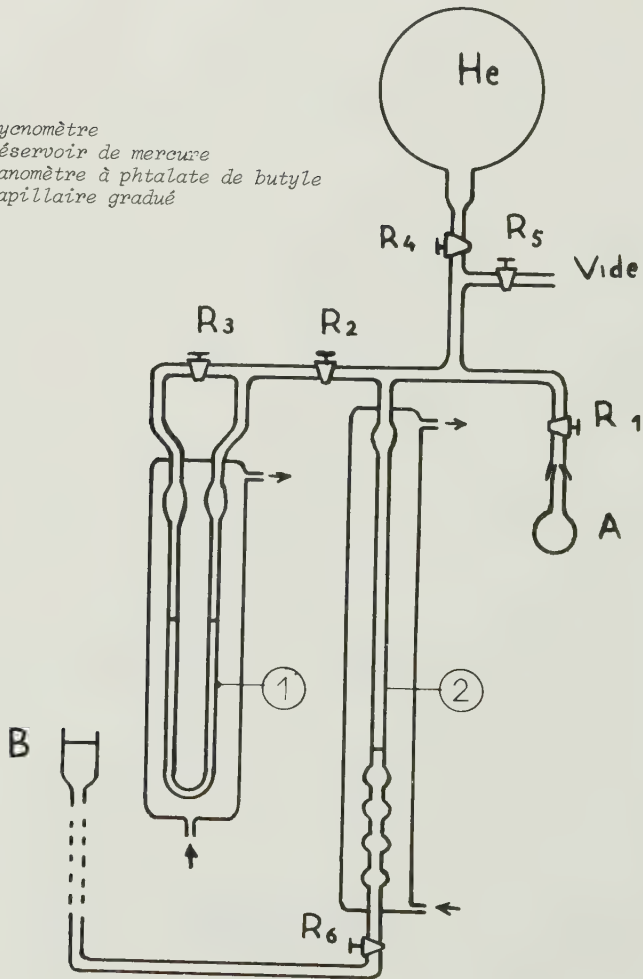
Pour travailler à 0°C , il suffit de placer le pycnomètre A dans un Dewar contenant de la glace fondante.

La précision des mesures est comprise entre 0,5 et 1 %. Elle dépend essentiellement de la variation de température en cours d'expérience et du bon étalonnage du capillaire calibré.

SCHEMA 8

Pycnomètre

- A - Pycnomètre
B - Réservoir de mercure
C - Manomètre à phtalate de butyle
2 - Capillaire gradué



ANNEXE III

PURIFICATION DE L'HYDROGENE

Pour les nouveaux essais, on a employé de l'hydrogène "U" sorbé par un composé KC_8 lequel fixe de façon irréversible à $200^{\circ}C$ les traces d'oxygène et de vapeur d'eau *. Le gaz désorbé est donc débarrassé de toutes impuretés.

La purification est effectuée comme suit :

L'hydrogène est introduit sur une colonne contenant un composé KC_8 lequel, pour des raisons de commodité, est préparé sur place en faisant agir une quantité calculée de potassium sur une masse connue de graphite (on utilise environ 18 grammes de composé qui absorbent environ un litre d'hydrogène).

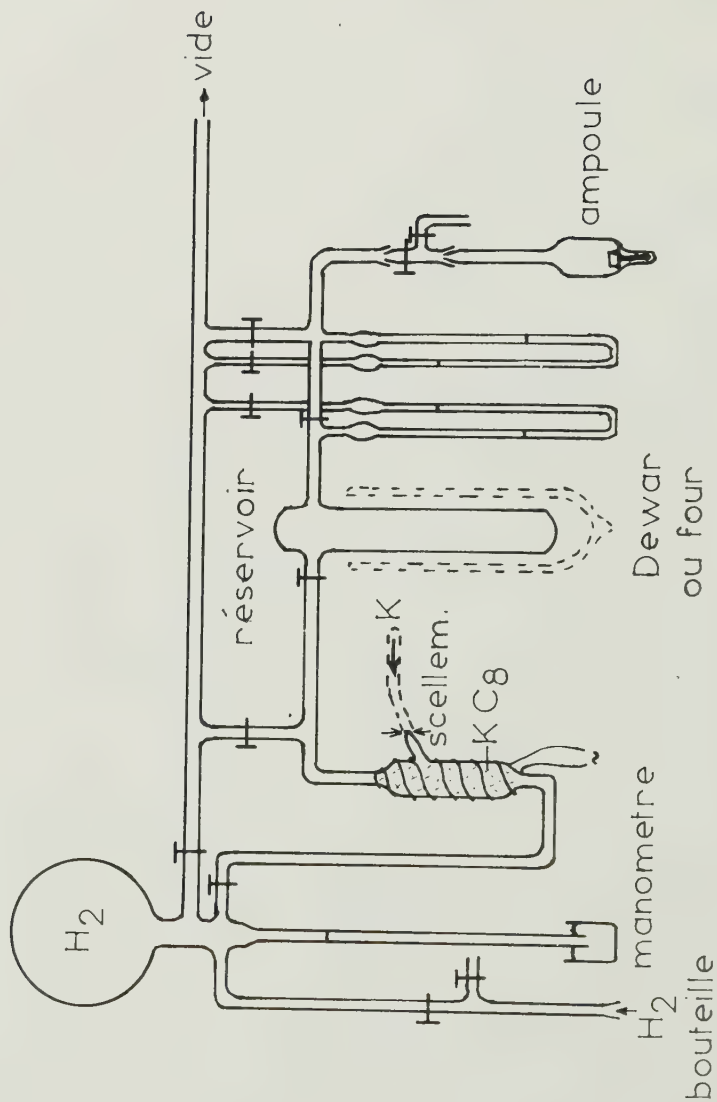
Après élimination du gaz non fixé, on chauffe KH_xC_8 formé vers $200^{\circ}C$ à l'aide d'un enroulement chauffant (voir schéma 9). A cette température, la pression de dissociation du produit formé est d'environ 8 cm de Hg (précisons qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre la limite). L'hydrogène désorbé est recueilli dans un réservoir étalonné muni d'un manomètre en U. L'ensemble a été préalablement dégazé. A cet effet, le réservoir est placé dans un four électrique et est chauffé sous vide à $500^{\circ}C$.

La tension de dissociation de KH_xC_8 étant faible (environ 5 cm Hg), on augmente artificiellement la pression dans le réservoir en plongeant celui-ci, en cours de manipulation, dans l'air liquide. De cette façon, on obtient un hydrogène très pur sous une pression voisine de une atmosphère.

* Hydrogène "U" $H_2 \geq 99,995$ $H_2O \leq 5$ ppm $O_2 \leq 5$ ppm

Purification de l'hydrogene

SCHEMA 9



ANNEXE IV

MONTAGE UTILISE POUR ISOLER LES RAIES 00 ℓ DES PRODUITS ETUDIES

On fait agir l'hydrogène sur un composé KC₂₄ préparé à partir d'une plaquette de P.G.C.C.L. de 10 x 5,5 mm. Celle-ci placée à l'intérieur d'une ampoule en verre pyrex dont les parois sont amincies afin d'absorber le moins possible le rayonnement X, repose sur un rodage plan soudé au fond de l'ampoule. Cette dernière fait partie d'un tube à deux boules et se termine par un rodage mâle permettant de l'adapter à l'installation principale afin d'hydrogéner le composé (*schéma 10*).

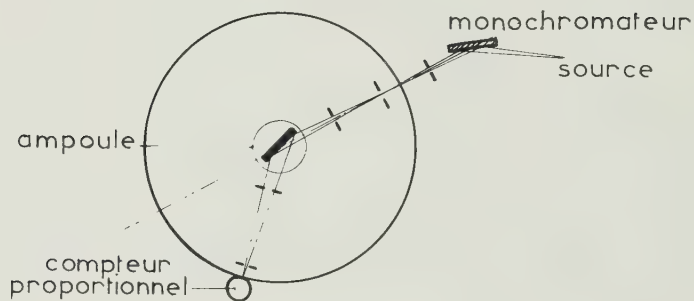
L'hydrogénation terminée, l'ampoule est placée sur le porte-échantillon d'un goniomètre C.G.R. monté sur un appareil Téta 60 de façon que le faisceau issu d'un monochromateur à lame de quartz soit situé dans un plan perpendiculaire aux plans (00 ℓ) du produit.

Ainsi, le compteur proportionnel ne recueille que les rayons diffractés par ces plans et les diffractogrammes doivent contenir exclusivement les raies 00 ℓ du pyrographite, du composé KC₂₄ préparé à partir de celui-ci et du produit hydrogéné.

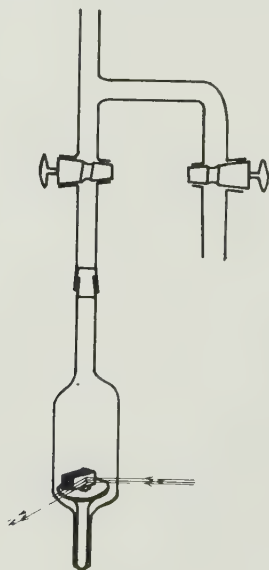
Pour ces expériences, on a utilisé le rayonnement K _{α} du cuivre moins absorbé que celui du cobalt.

SCHEMA 10

Schéma de l'appareil de diffraction



Ampoule de préparation des composés



BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. FREDENHAGEN & G. CADENBACH *Z. anorg.V. Allgem. Chem.* (1926) 158, 249
- (2) A. SCHLEEDE & M. WELLMANN *Z. Phys. Chem.* (1932), B 18, 1
- (3) A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1955) 999
- (4) W. RUDORFF & E. SCHULZE *Z. anorg. V Allgem. Chem.* (1954) 277, 156
- (5) W. RUDORFF & E. SCHULZE *Angew. Chem.* (1954) 66, 305
- (6) ARONSON et SALZANO *J. Chem. Phys.* (1967) 47, 8, 2978
- (7) B. CARTON et A. HEROLD *C.R. Ac. Sc.* 267, 959
- (8) G.M. WOLTEN *Atomic, Energy. Commission N.A.A.S.R.* (1960) 4545
- (9) PARRY, NIXON *Nature* (1967) 216, 5, 118, 909
- (10) PARRY, NIXON *J. Appl. Phys.* (1968) sér. 2, 1
- (11) E. SCHULZE *Thèse Tübingen* (1954)
- (12) R. DIEBOLD et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1963) 578
- (13) N. DAUMAS et A. HEROLD *C. R. Ac. Sc.* 268 (1969) 373
- (14) D. SAEHR *Thèse Ingénieur-Docteur, Strasbourg* (1960)
- (15) D. SAEHR & A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1965) 3 130
- (16) L. HACKSPILL *C.R. Ac. Sc.* 146 (1905) 106
- (17) A. HEROLD *Doctorat d'Etat* (1955)
- (18) KNOWTEN & FREDERIK, D. ROSSINI *Journ. Res. of National Bureau of Standards* 19, 605 (1937)
- (19) D. SAEHR et A. HEROLD *C.R. Ac. Sc.* 250 (1960) 545
- (20) G.R. HENNIG *J. Chem. Phys.* (1951) 19, 922
- (21) L. HACKSPILL et BOROCCHO *C.R. Ac. Sc.* 204 (1937) 475
- (22) M. COLIN, C. GEHIN, A. HEROLD *Travaux en cours*
- (23) M. COLIN & A. HEROLD *Com. Soc. Chim. Fr.* (1965)
- (24) R. SETTON *"Les carbones" Tome II, 499*
- (25) F. TROMBREL & J. RAPPENEAU *"Les carbones" Tome II, 753*

Deuxième Thèse

Proposition donnée par la Faculté :

SEPARATION DES ISOTOPES PAR PROCÉDES CHIMIQUES.

NOM DE L'ETUDIANT : COLIN Michel

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 10 Juin 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a flourish.

J. AUBRY

100 101

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 14 mai 1970 au Service
de Documentation du Laboratoire de Métallur-
gie et Chimie du Solide associé au CNRS sous
n° 26 - Parc de Saurupt NANCY

Dépôt légal n° 12 - Faculté des Sciences, Editeur

2ème trimestre 1970
